Victor Isac Ana Onu
Cornelia Tudoreanu Gheorghe Nemţoi

CHIMIE FIZICĂ
LUCRĂRI PRACTICE

MOLDOVA
SOROS FOUNDATION
HESP

Victor Isac *Ana Onu*
Cornelia Tudoreanu *Gheorghe Nemțoi*

CHIMIE FIZICĂ
LUCRĂRI PRACTICE

CHIȘINĂU «ȘTIINȚA» 1995

CZU 541.1(076)+541.18(076)

Manualul include descrierea a 129 lucrări practice de laborator de chimie fizică şi anume de termodinamică (53), electrochimie (21), cinetică chimică şi cataliză (28), chimie coloidală (chimie fizică a sistemelor disperse) (27). Fiecare lucrare (sau bloc de lucrări) este precedată de o introducere teoretică concisă. O parte din lucrările practice sunt formulate de autori, celelalte sunt selectate din literatură şi prezentate, de regulă, cu modificări de ordin mai mult sau mai puţin esenţial.

Lucrarea se adresează studenţilor de la instituţiile de învăţământ superior care studiază disciplinele «Termodinamica chimică», «Cinetica chimică şi cataliza» «Electrochimia», «Chimia coloidală» (chimia fizică a sistemelor disperse), poate fi folosită de asemenea de specialişti din ştiinţă, învăţământ sau producţie care doresc să-şi împrospăteze cunoştinţele în aceste domenii.

Editat cu susţinerea Fundaţiei Soros din Moldova.

I $\frac{1708000000-10}{М\text{-}004\text{-}95}$ La comandă

ISBN 5—376—01937—2

INTRODUCERE

Prezentul manual este adresat studenților de la facultățile de chimie din Universități, însă modul de sistematizare a aspectelor teoretice, cât și de expunere a lucrărilor de laborator permite utilizarea lui și de către studenții de la specialitățile medico-biologice și tehnice din instituțiile de învățământ superior.

Scopul lucrărilor experimentale propuse este de a aprofunda cunoștințele studenților în domeniul termodinamicii chimice, cineticii chimice și catalizei, electrochimiei și chimiei coloidale, materii predate în cadrul disciplinelor opționale în conformitate cu cerințele programelor de, respectiv, «Chimie fizică» și «Chimie coloidală» pentru Universități.

Se consideră rațional ca la îndeplinirea lucrărilor de laborator să se utilizeze modul frontal de lucru (când laboratorul dispune de utilajul și reactivii necesari pentru multiplicarea instalațiilor respective) sau ca lucrările experimentale să urmeze după predarea cursului respectiv, dat fiind faptul că ele se referă la toate capitolele chimiei fizice și coloidale. Întrucât practica demonstrează că, de regulă, studenții încep îndeplinirea lucrărilor experimentale cu mult înainte de terminarea predării cursului normativ, fiecare lucrare (sau bloc de lucrări) este precedată de o prezentare în formă concisă a teoriei care constituie baza experimentului.

Prima secțiune a cărții include lucrări experimentale atașate părții inițiale a cursului de Chimie fizică intitulată «Termodinamică chimică». Se propun pentru îndeplinire lucrări practice ce țin de calcule colorimetrice, de studiul soluțiilor lichide și al echilibrului de fază. Secțiunea a doua include lucrări practice de «Cinetică chimică și cataliză». Secțiunea a treia descrie lucrări practice, care corespund capitolelor de bază ale electrochimiei moderne. Lucrările practice de chimie coloidală sunt expuse în secțiunea a patra.

Unele lucrări practice sunt prezentate într-un număr mai mare de variante decât prevede cuantumul de ore, de obicei, acordat unei

lucrări de laborator, astfel fiecare grup de studenţi poate efectua lucrarea respectivă, utilizând diverse variante.

In care sunt incluse lucrări de laborator descrise în diferite manuale practice universitare cu unele modificări de ordin mai mult sau mai puţin esenţial, cât şi un şir de lucrări originale.

Vom fi recunoscători tuturor cititorilor care vor trimite la adresa noastră obiecţii, sugestii, propuneri menite să îmbunătăţească conţinutul cărţii.

CUPRINS

Secţiunea II. CINETICĂ CHIMICĂ ŞI CATALIZĂ

Secțiunea III. ELECTROCHIMIE

Secțiunea IV. Chimie coloidală

Secțiunea I

TERMODINAMICA CHIMICĂ

Capitolul I.1

TERMOCHIMIA

I.1.1. Considerații generale

Majoritatea proceselor fizice și chimice sunt însoțite de degajare sau absorbție de căldură. Determinarea directă a acestor variații ale energiei termice se realizează, în principal, prin metode calorimetrice. Studiul efectelor calorice (termice) ale proceselor chimice, precum și ale proceselor de dizolvare, diluare sau transformare de fază reprezintă obiectul termochimiei. Măsurătorile calorimetrice ale cantității de căldură și ale capacităților calorice pot fi folosite pentru evaluarea entalpiei libere (energiei Gibbs), mărime termochimică fundamentală pentru caracterizarea echilibrului chimic și a sensului de desfășurare a unui proces. De asemenea, prin măsurarea variației de temperatură care apare ca urmare a unei reacții chimice exoterme sau endoterme între un component ce trebuie dozat și un reactiv corespunzător, se poate determina concentrația substanței studiate (metodele termometrică și entalpică).

Multe dintre variațiile de energie care însoțesc procesele fizico-chimice pot fi măsurate direct experimental, prin metode calorimetrice, dar pot fi de asemenea evaluate indirect, utilizând alte tipuri de măsurători. Astfel, căldura de vaporizare poate fi determinată din măsurători ale presiunii de vapori ale substanței date la diferite temperaturi, iar căldura de reacție se poate obține din măsurători ale constantei de echilibru la mai multe temperaturi. Studiul termic al sistemelor permite obținerea unor informații utile privind relațiile dintre structura moleculară și proprietățile termodinamice.

Alături de metodele de determinare experimentală a efectelor calorice, s-au dezvoltat și metodele de calcul al acestora, pe baza cunoașterii valorilor căldurilor de formare sau ale căldurilor de com-

bustie ale participanţilor la reacţie, precum şi ale energiilor de legătură corespunzătoare.

I.1.1.1. Efect caloric (termic). Relaţii de definiţie şi metode de determinare

Într-un sistem închis în care are loc o reacţie chimică, deşi masa sistemului rămâne constantă, variază concentraţia componenţilor săi. Dacă într-un asemenea sistem are loc o singură reacţie chimică, se poate scrie ecuaţia stoechiometrică sub forma generală:

$$\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 + \ldots + \nu_j R_j = \nu_{j+1} P_{j+1} + \nu_{j+2} P_{j+2} + \ldots + \nu_c P_c \qquad (I.1.)$$

în care R_1, R_2, ..., R_j reprezintă reactanţii; P_{j+1}, P_{j+2}, ..., P_c — produşii de reacţie, iar ν_1, ν_2, ..., ν_c sunt coeficienţii stoechiometrici ai participanţilor la reacţie. Ecuaţia (I.1.) exprimă legea conservării numărului de atomi de un anumit tip, reacţia chimică implicând doar regruparea atomilor de la structurile specifice reactanţilor în structuri specifice produşilor de reacţie. Legea proporţiilor definite arată că variaţiile numărului de moli al tuturor participanţilor la reacţie se găsesc în acelaşi raport ca cel al coeficienţilor stoechiometrici respectivi. Dacă dn_1, dn_2, ..., dn_j reprezintă scăderea numărului de moli ai reactanţilor, iar dn_{j+1}, dn_{j+2}, ..., dn_c creşterea numărului de moli ai produşilor de reacţie, într-un timp infinitezimal dt, atunci se poate scrie că:

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \ldots = \frac{dn_j}{\nu_j} = \frac{dn_{j+1}}{\nu_{j+1}} = \ldots = \frac{dn_c}{\nu_c} = d\xi \qquad (I.2)$$

dacă se consideră semnul minus pentru coeficienţii stoechiometrici ai reactanţilor şi plus pentru coeficienţii stoechiometrici ai produşilor de reacţie, mărimea ξ fiind denumită grad de avansare al reacţiei. Deci, pentru oricare participant i la reacţie se poate scrie relaţia:

$$\frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi \qquad (I.3\,a)$$

sau

$$dn_i = \nu_i \cdot d\xi \qquad (I.3\,b)$$

care, prin integrare între valorile $t=0$ (când numărul de moli este egal cu n_{0i}) şi un timp t (când numărul de moli este n_i), devine:

$$(n_i - n_{0i}) = \nu_i \cdot \xi \qquad (I.4)$$

respectiv:

$$\frac{(n_i - n_{0i})}{\nu_i} = \frac{\Delta n_i}{\nu_i} = \xi \qquad (I.5)$$

Deci, dacă reacţionează (respectiv se formează) un număr de moli Δn_i egal cu coeficientul stoechiometric ν_i, atunci $\xi=1$, adică gradul de avansare al reacţiei variază cu o unitate.

Efectul caloric izobar-izoterm al unei reacţii chimice reprezintă cantitatea de căldură schimbată între sistem şi mediul exterior atunci când reacţionează un număr de moli egal cu coeficienţii stoechiometrici (adică $\xi=1$), la P şi T constante şi deci va fi definit prin variaţia:

$$(dQ/d\xi)_{P,T} \tag{I.6}$$

Cum, conform principiului I al termodinamicii, în condiţii izobar-izoterme $dH_{P,T}=dQ_{P,T}$, unde $H=H(P,T,\xi)$, rezultă că efectul caloric (termic), definit de ecuaţia (I.6) este tocmai variaţia stoechiometrică a entalpiei la P şi T constante, notată cu ΔH_r:

$$\Delta H_r=(\partial H/\partial\xi)_{P,T}=(dQ/d\xi)_{P,T} \tag{I.7}$$

Din ecuaţia (1.7) se observă că atunci când reacţionează un număr de moli diferit de valoarea coeficientului stoechiometric, cantitatea de căldură care însoţeşte procesul dat este:

$$Q_{P,T}=\xi\cdot\Delta H_r \tag{1.8}$$

Dacă se defineşte entalpia de formare a unei substanţe i ca fiind variaţia entalpiei în reacţia de formare a unui mol din compusul respectiv din elementele componente, în starea lor cea mai stabilă $\Delta H_{f,i}$, şi se alege ca stare de referinţă starea de element în forma sa cea mai stabilă, atunci pentru o temperatură dată T:

$$\Delta H_{r,T}=\Sigma\, \nu_i\cdot\Delta H_{f,T}(i) \tag{1.9}$$

Pentru starea standard (presiunea standard $P^0=1$ atm, starea de component pur şi proprietăţi ideale pentru gaze şi reale pentru lichide şi solide), efectul caloric standard de reacţie la temperatura T, $\Delta H^0_{r,T}$, va fi:

$$\Delta H^0_{r,T}=\Sigma\nu_i\cdot\Delta H^0_{f,T}(i) \tag{1.10}$$

De obicei, entalpiile standard de formare sunt tabelate la 25°C, astfel încât efectul termic va fi:

$$\Delta H^0_{r,298}=\Sigma\nu_i\,\Delta H^0_{f,298}(i) \tag{1.11}$$

De remarcat că efectul caloric standard $\Delta H^0_{r,T}$ este funcţie exclusiv de temperatură şi diferă de $\Delta H_{r,T}$ datorită efectelor energetice care apar la amestecarea componenţilor în cadrul sistemului de reacţie, chiar dacă reacţia are loc la presiunea de 1 atm.

Dacă în cazul reacţiilor în fază gazoasă diferenţa dintre cele două mărimi poate fi neglijată, în cazul reacţiilor în fază lichidă, efectul caloric al proceselor de dizolvare este relativ mare, încât nu mai poate fi neglijat. Astfel efectul caloric al unei reacţii în soluţie va fi dat de ecuaţia:

$$\Delta H_r=\Delta H^0_r+\Sigma\, \nu_i\cdot\Delta H_{diz,i} \tag{1.12}$$

unde $\Delta H_{diz,i}$ reprezintă căldura integrală de dizolvare a substanței i pentru o concentrație dată a soluției obținute și trebuie determinată experimental (vezi definirea riguroasă a acestor efecte de dizolvare și diluare în lucrarea de laborator).

Conform legii lui Kirchhoff, efectul caloric variază cu temperatura după reacția:

$$\Delta H^0_{r,T} = \Delta H^0_{r,298} + \int_{298}^{T} \sum \nu_i C^0_{mPi} \qquad (1.13)$$

unde C^0_{mPi} reprezintă capacitatea calorică molară la presiune constantă a participantului i la reacție.

Un tip special de reacție este reacția de combustie însoțită de o degajare de căldură care se exprimă cantitativ prin căldura de combustie ΔH_c, definită ca fiind cantitatea de căldură corespunzătoare arderii complete a unui mol de substanță în oxigen la o presiune și temperatură date. Căldura de combustie este tabelată pentru multe substanțe, de obicei, la presiunea de 1 atm și temperatura de 298 K, notată cu $\Delta H^0_{c,298}$.

Pentru reacțiile care decurg la volum și temperatură constante se definește efectul caloric izocor-izoterm.

$$\Delta E_r = (\partial E/\partial \xi)_{V,T} = (dQ/d\xi)_{V,T} \qquad (1.14)$$

unde E este energia internă. Întrucât $H = E + PV$ și variația volumului amestecului de reacție este datorat, practic, componenților gazoși, admiși ca având comportare ideală, rezultă:

$$\Delta E_r = \Delta H_r - RT\ (\Sigma \nu_i)^{gaze} \qquad (1.15)$$

astfel încât $\Delta E_r = \Delta H_r$ doar pentru reacții care nu sunt însoțite de variația numărului de moli.

I.1.1.2. Capacitate calorică (termică)

Capacitatea termică medie (denumită încă și capacitate calorică medie) a unui corp sau a unui sistem de masă m, în intervalul de temperatură ΔT, notată cu $\overline{C}$, reprezintă cantitatea de căldură necesară sistemului (cedată de sistem) pentru a-și mări (micșora) temperatura cu un grad, în intervalul dat de temperatură $T_1 - T_2$:

$$\overline{C} = Q/(T_2 - T_1) = Q/\Delta T \qquad (1.16)$$

Când intervalul de temperatură devine foarte mic, tinzând spre zero, limita acestui raport reprezintă capacitatea calorică a corpului dat la temperatura T:

$$C = \lim_{T \to 0} (Q/\Delta T) = (dQ/dT) \qquad (1.17)$$

unde dQ reprezintă o cantitate de căldură foarte mică. Capacitatea

termică a lichidelor şi gazelor depinde de temperatură după ecuaţii de tipul:

$$C=\alpha+\beta\cdot T+\gamma\cdot T^2 \tag{1.18}$$

sau

$$C=a+b\cdot T+c\cdot T^{-2} \tag{1.19}$$

valorile constantelor α, β, γ, a, b şi c fiind tabelate pentru multe substanţe pe intervale de temperatură.

Pentru substanţele solide la temperaturi medii şi mari, practic, capacitatea termică nu depinde de temperatură, dar la temperaturi mici, apropiate de 0 K, această dependenţă este de forma:

$$C=a\cdot T^3 \tag{1.20}$$

a fiind o constantă explicitată de teoria Debye. Capacitatea termică medie se poate defini în funcţie de capacitatea termică, dependentă de temperatură, sub forma:

$$\overline{C}=\frac{1}{(T_2-T_1)}\int_{T_1}^{T_2} C\cdot \mathrm{d}T \tag{1.21}$$

Corespunzător unităţii de masă, se defineşte capacitatea termică masică c, iar pentru un mol de substanţă capacitatea termică molară, C_m:

$$c=C/m \text{ şi } C_m=C/n=C/(\mathrm{m}/\mathrm{M}) \tag{1.22}$$

unde n reprezintă numărul de moli din substanţa dată, de masă molară M. Dacă încălzirea se realizează la volum constant, atunci se defineşte capacitatea termică la volum constant, notată cu C_V, şi, respectiv, la presiune constantă se defineşte capacitatea termică C_P. Cum la $V=\text{const}$, conform principiului I al termodinamicii, $(\mathrm{d}Q/\mathrm{d}T)_V=(\partial E/\partial T)_V$, iar la $P=\text{const}$ $(\mathrm{d}Q/\mathrm{d}T)_P=(\partial H/\partial T)_P$, rezultă că:

$$C_{mV}=\left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\right)_V=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V; \quad C_{mP}=\left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\right)_P=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \tag{1.23}$$

Intre C_{mP} şi C_{mV} se pot deduce relaţiile de legătură:

$$(C_{mP}-C_{mV})=\left[V-\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}P}\right)_T\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \tag{1.24}$$

şi

$$(C_{mP}-C_{mV})=\left[P+\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{1.25}$$

Pentru un gaz perfect, deoarece energia internă este independentă de volum, $(\partial E/\partial T)_T=0$ şi de asemenea $(\partial H/\partial P)_T=0$, din ecuaţiile (1.24) şi (1.25) rezultă:

$$(C_{mP}-C_{mV})=R \tag{1.26}$$

unde R este constanta generală a gazelor. Valorile capacităţilor termice se pot determina experimental din măsurători calorimetrice sau, pentru gaze ideale şi solide cristaline, se pot calcula pe baza

cunoaşterii formei funcţiei de partiţie. Pentru un sistem cu comportare ideală capacitatea termică va fi dată de relaţia de aditivitate:

$$C_P = \Sigma n_i \cdot C_{mPi} \tag{I.27}$$

unde n_i reprezintă numărul de moli din componentul i, iar C_{mPi} — capacitatea termică molară a componentului i din sistem. Dacă amestecul are comportare neideală, atunci:

$$C_P = \Sigma\, n_i \overline{C}_{mPi} \tag{I.28}$$

unde mărimea $\overline{C}_{mPi}$ reprezintă contribuţia unui mol de substanţă i la capacitatea termică totală a amestecului şi este denumită capacitatea termică molară parţială. Această mărime se poate defini astfel:

$$C_{mPi} = (\partial\, C_P / \partial\, n_i)_{P,T\,{}_n j=1} \tag{I.29}$$

I.1.1.3. Elemente de calorimetrie. Principii. Tipuri de calorimetre

Determinarea experimentală a efectelor termice (calorice) se realizează, în principal, prin măsurători calorimetrice, dar se pot utiliza şi măsurători necalorimetrice. Experimentele calorimetrice au ca scop măsurarea variaţiilor de energie internă sau de entalpie care însoţesc trecerea sistemului de la o stare la alta, cum ar fi: încălzirea sistemului (în absenţa transformărilor de fază sau a reacţiilor chimice), tranziţia de fază a sistemului (topire, vaporizare etc.), desfăşurarea unor reacţii chimice într-un sistem sau existenţa unor procese fizico-chimice (adsorbţie, absorbţie) etc. Se pot determina deci calorimetric căldura de amestecare, căldura de vaporizare, căldura de adsorbţie, căldura de reacţie etc., iar cunoaşterea cât mai precisă a efectelor termice stă la baza optimizării proiectării unor procese industriale, precum şi a obţinerii unor informaţii privind structura moleculară. Ca urmare, tehnica calorimetrică s-a dezvoltat continuu, pentru a se putea aplica adecvat măsurării efectelor termice ale diferitelor tipuri de procese, în prezent fiind modernizată prin utilizarea unor tehnici noi de automatizare şi calcul electronic.

In literatura de specialitate sunt prezentate o serie mare de calorimetre, iar clasificarea lor se poate face după diverse criterii, dintre care cel mai important este cel al conductibilităţii termice a *pereţilor sau a schimbului de căldură între calorimetru şi mediul* exterior. Din acest punct de vedere se deosebesc calorimetre neizoterme şi calorimetre izoterme.

1. Calorimetrul neizoterm. In calorimetrul neizoterm cantităţile de căldură sunt estimate prin variaţiile de temperatură pe care le determină. Valoarea ΔT este corectă dacă nu există schimb de căldură între calorimetru şi mediul exterior; acest schimb se poate

reduce la minimum prin utilizarea unei mantale izoterme sau a metodei adiabatice.

Calorimetrul cu manta izotermă (termostatată) este complet înconjurat de o manta aflată la o temperatură uniformizată. Este convenabil ca menţinerea constantă a temperaturii mantalei să se facă automat. În manta se introduce un lichid care să aibă o conductibilitate mică, iar mantaua, la rândul său, se izolează termic de mediul exterior. În general, calorimetrele cu manta izotermă sunt indicate pentru studiul proceselor însoţite de variaţii rapide ale temperaturii. Prin vidarea spaţiului dintre calorimetru şi manta se reduce contribuţia schimbului de căldură dintre calorimetru şi manta. Contribuţia transmiterii de căldură poate fi redusă prin utilizarea unui vas de sticlă cu manta vidată, cu pereţii argintaţi (vas Dewar).

Calorimetrul bazat pe metoda adiabatică constă dintr-un dispozitiv care permite eliminarea schimbului de căldură dintre calorimetru şi manta, prin menţinerea unui gradient termic nul, la toate momentele experimentului. În acest caz temperatura din manta se ajustează în fiecare moment la valoarea temperaturii din celula calorimetrică în care are loc procesul. Acest tip de calorimetru se realizează mai greu decât cel cu manta izotermă.

2. **Calorimetrul izoterm.** Acest tip de calorimetru se caracterizează printr-o conductibilitate termică mare a pereţilor incintei în care are loc procesul studiat. Cantitatea de căldură absorbită sau degajată, ca urmare a procesului energetic studiat, este măsurată prin cantitatea de substanţă calorimetrică (existentă în imediata vecinătate a incintei) care suferă o transformare de fază (solidificare sau topire) sau, în cazul proceselor endoterme, şi prin cantitatea de căldură ce trebuie furnizată din exterior sistemului (de exemplu pe cale electrică, pentru a-l menţine la temperatură constantă). O variantă a acestui tip de calorimetru este calorimetrul utilizat de Junkers la determinarea căldurii de combustie a gazelor, fiind considerat ca un calorimetru cu flux de căldură sau un calorimetru continuu de conductibilitate. Incinta de reacţie este înconjurată de un sistem de tuburi coaxiale, prin care circulă un curent de apă care preia fluxul de căldură. Căldura absorbită sau generată în reacţie poate fi astfel măsurată cunoscând debitul de curgere al apei şi temperatura sa la intrarea şi ieşirea din sistemul de tuburi. Prin alegerea unui debit corespunzător al apei se asigură condiţiile izoterme în vasul de reacţie.

3. **Calorimetre de precizie mare. Microcalorimetre.** În cazul necesităţii unei precizii mari, impusă mai ales la măsurarea unor efecte termice mici, se utilizează calorimetre speciale, construite pe baza unor sisteme diferenţiale de măsură sau cu un sistem de compensare. Exemple de acest gen sunt sistemele de calorimetre duble şi microcalorimetrele. Sistemele de calorimetre duble (gemene) constau din două vase calorimetrice identice introduse în aceeaşi manta sau în mantale de izolare separate. Sistemele de calorimetre duble pot fi construite pentru funcţionare în regim adiabatic sau izoterm.

Unul dintre vase se foloseşte ca sistem de referinţă, iar al doilea conţine sistemul de studiat. Este recomandat ca în vasul de referinţă să se utilizeze un sistem asemănător cu sistemul de studiat (de exemplu solventul pur). Cele două calorimetre pot fi menţinute în decursul determinării la o aceeaşi temperatură, prin încălzire electrică controlată în vasul de reacţie sau în vasul de referinţă, în funcţie de efectul termic al procesului studiat. Dat fiind că schimbul de căldură între cele două calorimetre este nul, iar schimbul de căldură cu mantaua este identic, energia electrică consumată pentru compensare este egală cu variaţia de energie în transformarea studiată. Sistemul de calorimetre duble permite măsurarea foarte exactă a diferenţei de temperatură care apare între cele două vase calorimetrice după desfăşurarea procesului energetic studiat.

Microcalorimetrele permit măsurarea unor variaţii mici de temperatură sau a unor cantităţi mici de căldură, fiind construite pe baza modelului diferenţial, cu utilizarea unor asocieri de termocupluri sau termistoare cu sensibilitate mare. Complexitatea construirii unor astfel de sisteme de precizie este legată de necesitatea eliminării unor efecte termice provocate de evaporări, condensări, frecări datorită agitării, schimbului de căldură cu mediul exterior, precum şi a utilizării unor instrumente foarte sensibile de măsurare a variaţiilor de temperatură.

4. Descrierea unor calorimetre uzuale. a) Calorimetru izoterm clasic. Calorimetrul izoterm clasic este calorimetrul cu gheaţă realizat de Bünsen şi prezentat schematic în figura I.1. Procesul are loc în vasul *A*, iar în mantaua *B* se află un amestec de gheaţă şi

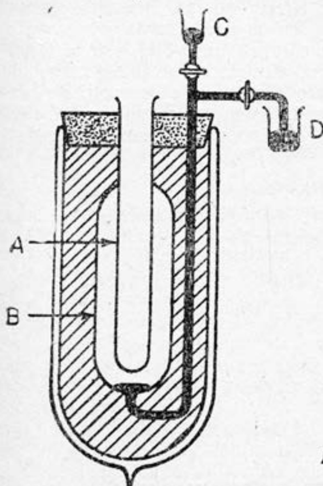


Fig. I.1. Calorimetrul cu gheaţă

apă. Partea inferioară a tubului B este conectată, prin intermediul unui tub de sticlă îngust, cu un rezervor de mercur C, și, printr-un tub capilar, cu un vas mobil D cu mercur care poate fi cântărit. Tubul B este introdus într-un amestec de gheață și apă aflat într-un vas Dewar. Dacă în vasul A are loc o reacție exotermă, căldura degajată în reacție este preluată de amestecul de apă și gheață din mantaua B, provocând topirea unei cantități determinate de gheață. Ca urmare, volumul amestecului apă—gheață din tubul B scade, fenomen controlat prin descreșterea masei de mercur din vasul V. Temperatura se menține constantă la 0°C în cursul reacției. În cazul unei reacții endoterme în vasul A, căldura absorbită de la amestecul de gheață și apă aflat în tubul B va conduce la înghețarea unei cantități de apă și deci la dilatarea amestecului și ridicarea mercurului în capilară, adică la creșterea masei de mercur în vasul D.

Schimbul de căldură cu exteriorul este practic neglijabil, prin păstrarea unor caracteristici izoterme ale sistemului, astfel încît aparatul poate fi utilizat la determinarea efectelor termice foarte mici.

Dezavantajul de a putea fi folosit numai la 0°C este depășit prin utilizarea altor substanțe în locul apei, cum ar fi: difenilmetan (p. t.=24,7°C), difenileter (p. t.=26,9°C), acid acetic (p. t.=16,7°C), naftalină (p. t.=80°C) etc.

b) Calorimetru izoterm cu compensare electrică. Dacă în procesul studiat se absoarbe căldură, efectul de scădere al temperaturii poate fi compensat prin încălzire electrică controlată a sistemului, până când acesta revine la temperatura inițială. Avantajul utilizării acestui tip de calorimetru pentru procesele endoterme constă în faptul că determinarea efectului termic nu mai necesită cunoașterea capacității calorice a calorimetrului și nici măsurarea variației de temperatură. Cantitatea de căldură absorbită este determinată prin efectul Joule al curentului electric ce străbate rezistența imersată în sistemul de reacție. Metoda nu implică corecții de temperatură, fiind eliminate erorile ce intervin în metoda adiabatică obișnuită. Schema unui astfel de calorimetru izoterm este redată în figura I.2.

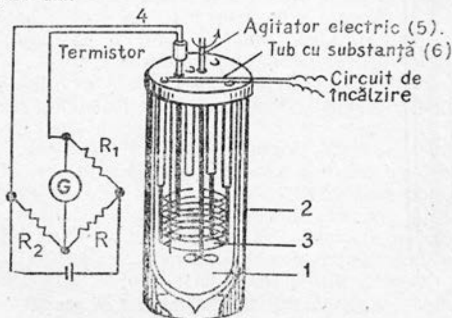


Fig. I.2. Calorimetrul izoterm cu compensare electrică

Procesul studiat se desfăşoară într-un vas Dewar *1*, izolat de mediul exterior printr-un material izolant *2*, astfel încât schimbul de căldură cu exteriorul este neglijabil. Agitatorul electric *5* permite uniformizarea rapidă a temperaturii şi amestecarea reactanţilor. Viteza de agitare trebuie aleasă totuşi astfel încât agitarea să provoace un efect minim prin frecare. În vasul calorimetric sunt introduse rezistenţa de încălzire *3*, termistorul *4* şi tubul cu reactant *6*. Termistorul, utilizat doar ca senzor de temperatură, este conectat ca a patra rezistenţă din braţele unei punţi Wheatstone care conţine rezistenţele cu valoare fixă R_1 şi R_2 şi rezistenţa variabilă R. Datorită procesului endoterm, temperatura în vasul *1* scade, ca urmare, rezistenţa termistorului *4* se modifică şi se produce dezechilibrarea punţii Wheatstone. În vasul Dewar se pune o cantitate corespunzătoare de reactant (în cazul dizolvării, solvent) şi se asamblează calorimetrul, după care se pune în funcţiune agitatorul. Se ajustează valoarea rezistenţei R astfel încât să se realizeze echilibrul punţii, moment în care galvanometrul G arată zero, sau o diviziune apropiată de zero, şi se notează exact acest punct de referinţă pentru determinările ulterioare. Al doilea reactant (sau substanţa solidă în cazul dizolvării) se introduce în fiola *6*, iar procesul endoterm care are loc conduce la scăderea temperaturii; ca urmare, au loc variaţia rezistenţei termistorului şi dezechilibrarea punţii, semnalată prin deviaţia acului galvanometrului de la poziţia zero. Prin aplicarea unui curent electric controlat, prin rezistenţa de încălzire *3*, se va contrabalansa absorbţia de căldură care a dus la scăderea temperaturii. Încălzirea electrică va fi condusă până în momentul în care diviziunea galvanometrului va indica poziţia de echilibru a punţii, ceea ce arată că temperatura sistemului a revenit la valoarea sa iniţială. Se notează timpul total de încălzire τ. Citind tensiunea U (în volţi) şi intensitatea I (în amperi), indicate de aparatele de măsură existente în circuitul de încălzire şi cunoscând timpul de încălzire τ (în secunde), se poate calcula cantitatea de căldură disipată de rezistenţa de încălzire (în Joule) şi anume:

$$Q = UI\tau = P\tau$$

unde P este puterea măsurată direct la un wattmetru, care ar putea fi legat în circuitul de încălzire în locul voltmetrului şi ampermetrului.

Dacă efectul caloric al agitării este neglijabil, atunci cantitatea de căldură disipată este egală tocmai cu cantitatea de căldură absorbită în procesul dat. De menţionat că, în locul termistorului, se poate utiliza un termometru Beckmann, încălzirea programată a sistemului realizându-se până în momentul când mercurul în capilară revine la nivelul existent înainte de desfăşurarea procesului endoterm.

c) Calorimetrul neizoterm. În acest caz procesul studiat are loc într-un vas bine izolat de mediul înconjurător, astfel încât valoarea creşterii (sau scăderii) de temperatură care apare în sistem, datorită căldurii degajate (sau absorbite) în procesul dat, să poată con-

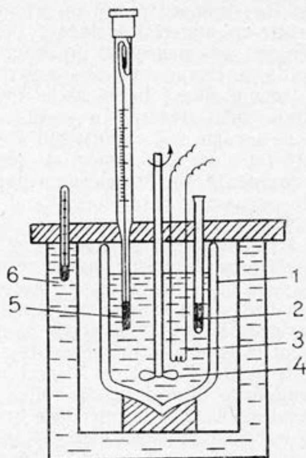


Fig. I.3. Schema unui calorimetru neizoterm cu manta termostatată

duce la calculul acestor efecte termice, după determinarea prealabilă a capacității calorice a sistemului. Deoarece efectul termic depinde de temperatură, experiența se conduce astfel încât această variație de temperatură să nu fie mai mare de câteva grade, ceea ce se poate realiza prin mărirea capacității calorice a sistemului calorimetric.

În figura I.3. este prezentat schematic un calorimetru neizoterm cu manta termostatată. Acesta constă dintr-un vas calorimetric *1*, introdus într-un vas-manta *6*, în care se găsește un lichid (în particular apă) la temperatură constantă.

Vasul calorimetric poate fi un pahar obișnuit de sticlă sau de material plastic, dar, de obicei, se utilizează un vas special cu pereți dubli argintați (vas Dewar). În vasul Dewar se pune unul dintre reactanți (sau solvent în cazul dizolvării), iar al doilea reactant (sau substanță dizolvată) se introduce în fiola *2*, care poate avea diverse forme, în funcție de tipul de proces studiat. Prin capacul vasului în lichidul calorimetric se introduc rezistența de încălzire *3*, agitatorul *4*, și termometrul *5*, pentru măsurarea valorii ΔT. De menționat că, pentru determinarea cu precizie a variației de temperatură, se folosesc termometrele Beckmann, dar și termistoare sensibile în domeniul dat de temperatură. Rezistența de încălzire *3* servește pentru etalonarea electrică a calorimetrului (aflarea valorii capacității calorice a sistemului pe cale electrică). Dacă se utilizează altă metodă pentru determinarea capacității calorice (de exemplu realizarea unei reacții cu efect caloric cunoscut), atunci

sistemul calorimetric nu mai este prevăzut cu încălzire electrică.

In mod obişnuit, în laboratoarele de chimie fizică, se utilizează însă un calorimetru neizoterm, în care izolarea termică a vasului de reacţie de mediul înconjurător se face prin materiale izolante, cum ar fi vata de sticlă, polistirenul espandat etc. In acest fel schimbul de căldură al amestecului de reacţie cu mediul înconjurător este redus la minimum, calorimetrul fiind cunoscut sub numele de calorimetru adiabatic. Schema de principiu a acestui tip de calorimetru este prezentată în figura I.4. Calorimetrul adiabatic este compus din vasul Dewar *1*, introdus într-o manta de protecţie, *2*, umplută cu material izolant. In lichidul din vasul Dewar, care constituie unul dintre participanţii la procesul energetic studiat, se introduc fiola cu al doilea participant la reacţie *3*, termometrul Beckmann sau termistorul *4*, agitatorul *5* şi rezistenţa de încălzire *6* (în cazul când se face etalonarea electrică a sistemului calorimetric).

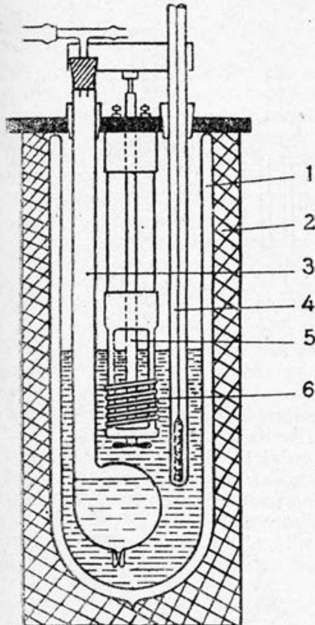


Fig. I.4. Calorimetru adiabatic

Fiola *3* care conţine substanţa ce trebuie adăugată peste lichidul din vasul Dewar, la momentul declanşării procesului, poate să fie sub diverse forme, în funcţie de sistemul studiat. In figura I.5. se prezintă câteva forme posibile ale acestui tub, utilizate uzual.

Fiolele de tip *a* şi *b*, utilizate, de obicei, pentru solide, permit curgerea solidului *2* prin spargerea fundului fiolei cu ajutorul sârmei *1*. In cazul *a* fundul tubului este format dintr-un strat subţire de parafină *3*, iar în cazul *b* este un strat foarte subţiat de sticlă. Pentru lichide se folosesc, de obicei, fiole de tipul *c* şi *d* din care lichidul va fi trimis peste partenerul de reacţie (din vasul Dewar) prin crearea unei suprapresiuni. De menţionat că unul dintre reactanţii lichizi se poate păstra, până la momentul amestecării, într-o fiolă aflată în exteriorul calorimetrului, comunicând cu calorimetrul prin tubul *1* care pătrunde prin capacul calorimetrului (fiola de tip *e*). Fiola este termostatată la o temperatură dată, foarte apropiată de cea a lichidului din vasul Dewar; lichidul din fiolă va fi adăugat peste cel din vasul de reacţie prin deschiderea robinetului *2*.

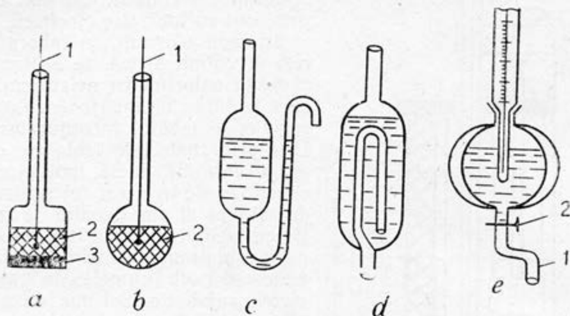


Fig. I.5. Fiole pentru reactant

d) Bomba calorimetrică. Un tip special de calorimetru neizoterm este cel utilizat la determinarea căldurii de combustie a substanțelor lichide și solide — calorimetrul Berthelot-Mahler-Parr — denumit în mod obișnuit «bombă calorimetrică». Proba este combustionată la volum constant într-un recipient cu pereți groși din oțel inoxidabil care constituie bomba calorimetrică propriu-zisă, în atmosferă de oxigen, la 20—30 atm (figura I.6).

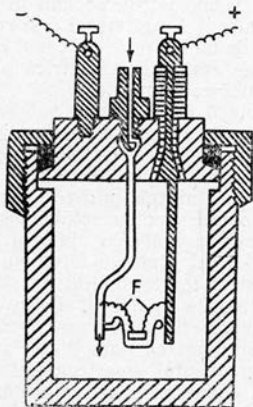


Fig. I.6. Bomba calorimetrică

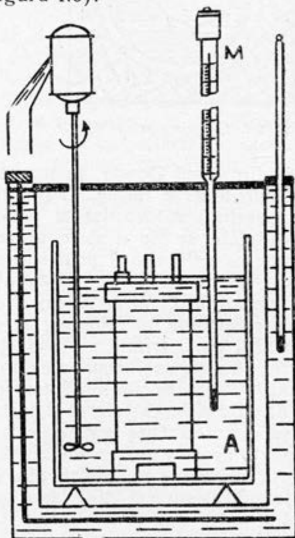


Fig. I.7. Calorimetrul Berthelot-Mahler-Parr

In interior se află suspendat un creuzet mic din cuarț sau metal inoxidabil, în care se introduce substanța de studiat și anume solidele sub formă pastilată, iar lichidele volatile într-o fiolă cu pereți subțiri care se sparg ușor. După închiderea bombei, cu măsurile de precauție corespunzătoare unui recipient sub presiune, aceasta se umple cu oxigen, dezlocuind aerul prin umpleri și goliri succesive cu ajutorul unui ventil. Apoi se introduce în vasul calorimetric *A* (figura I.7) ce conține o cantitate de apă distilată, măsurată exact și aleasă astfel încât să acopere complet bomba calorimetrică. După atingerea echilibrului termic al sistemului calorimetric, sesizat prin indicarea unei înălțimi constante a mercurului la termometrul Beckmann *M*, se produce aprinderea substanței prin încălzirea electrică a unui conductor subțire de fier *F* (figura I.6). Arderea rapidă a substanței este însoțită de o degajare de căldură care este transmisă, practic, instantaneu apei din vasul calorimetric, înregistrându-se o creștere de temperatură ΔT la termometrul Beckmann. Cunoscând capacitatea calorică a sistemului *C*, printr-o determinare anterioară, pe o substanță cu căldură de combustie cunoscută, se poate calcula căldura de combustie a substanței la volum constant, din care se poate calcula apoi căldura de combustie izobară.

Variante moderne ale bombei calorimetrice sunt caracterizate prin automatizarea sistemului de control al temperaturii în mantaua cu apă, pentru realizarea unei adiabaticități riguroase a sistemului (calorimetrul cu manta adiabatică tip OQ—203, livrat de firma LABOR-MIM—Ungaria), utilizarea termistoarelor pentru măsurarea variațiilor de temperatură și a unor programe de calcul pentu determinarea căldurii de combustie (calorimetrul automat tip KL-10, PRECYZIA — Polonia).

I.1.1.4. Calcule calorimetrice

Determinarea cantității de căldură degajată sau absorbită într-un proces dat prin măsurători calorimetrice se bazează pe relația:

$$Q=\int_{T_i}^{T_f} C\cdot dT=\int_{T_i}^{T_f}\sum m_i\cdot c_i\cdot dT \qquad (I.30)$$

unde: C — capacitatea calorică (termică) totală a ansamblului calorimetric (vas, agitator, încălzitor și sistemul de studiat); T_i și T_f — temperaturile inițială și, respectiv, finală ale sistemului.

Capacitatea calorică totală este o sumă a capacităților calorice ale tuturor componenților prezenți, adică:

$$C=\Sigma\, m_i\cdot c_i,$$

unde: m_i — masa unui component i; c_i — căldura sa specifică. Dacă se separă părțile constructive ale calorimetrului (vas, agitator, ter-

mometru, încălzitor) de partea ce se referă la sistemul de studiat, atunci se poate scrie:

$$C=C_{sistem}+C_{calorimetru}=C_{sistem}+K \qquad (I.31)$$

unde $C_{calorimetru}=K$ — capacitatea calorică a tuturor părţilor constructive ale calorimetrului (constanta calorimetrului); C_{sistem} — capacitatea calorică a sistemului de studiat. Ca urmare, ecuaţia (I.30) devine:

$$Q=\int_{T_i}^{T_f}(C_{sistem}+K)\,dT \qquad (I.32)$$

şi admiţând că K nu depinde de temperatură, se poate scrie:

$$Q=\int_{T_i}^{T_f}C_{sistem}\cdot dT+K\,(T_f-T_i) \qquad (I.33)$$

Capacitatea calorică a sistemului de studiat C_{sistem} la presiune constantă va depinde de temperatura şi de gradul de avansare a reacţiei, astfel încât evaluarea riguroasă a mărimii Q din (I.33), prin calorimetrie, este dificilă. Pentru domenii mici de temperatură se poate admite însă că C_{sistem} are o valoare constantă, prin urmare ecuaţia (I.33) se scrie simplu:

$$Q=(C_{sistem}+K)\cdot\Delta T=C\cdot\Delta T \qquad (I.34)$$

unde C reprezintă valoarea medie a capacităţii calorice pe domeniul dat de temperatură. La presiune constantă se poate scrie deci:

$$Q_P=\Delta H=C_P\cdot\Delta T=(C_{P,sistem}+K)\cdot\Delta T \qquad (I.35)$$

Conform ecuaţiei (I.35), rezultă că, pentru determinarea cantităţii de căldură care se absoarbe sau se degajă într-un proces ce are loc la P=const, este necesară cunoaşterea valorii capacităţii calorice şi a variaţiei de temperatură care însoţeşte acest proces.

Relaţia (I.35) sugerează posibilitatea de calcul al capacităţii calorice C_P şi anume prin realizarea unui proces energetic al cărui efect termic este cunoscut în instalaţia calorimetrică dată. Astfel, furnizând ansamblului calorimetric o cantitate de căldură cunoscută Q_{etalon}, şi măsurând experimental creşterea de temperatură produsă de aceasta ΔT_{etalon}, se poate calcula C_P, adică:

$$C_P=Q_{etalon}/\Delta T_{etalon} \qquad (I.\ 36)$$

Această etalonare se poate face utilizând o substanţă a cărei căldură de dizolvare sau de combustie este cunoscută, o reacţie cu efect caloric cunoscut sau o încălzire electrică controlată. Valoarea constantei calorimetrului K se poate obţine şi pe baza ecuaţiei sale de definiţie:

$$K=\Sigma\,(m_i\cdot c_i)_{calorimetru},$$

unde m_i sunt masele părților componente ale calorimetrului, iar c_i căldurile specifice ale materialelor corespunzătoare. Această metodă de determinare, denumită și metodă de «cântărire», conduce însă la valori mai puțin exacte pentru capacitatea calorică a calorimetrului.

Pentru calcularea efectului termic al unui proces este deci necesar să se cunoască capacitatea calorică, dar și variația de temperatură ΔT, care este măsurătoarea de bază în calorimetrie. Dacă s-ar putea realiza un asemenea echilibru termic al sistemului încât temperatura în perioada inițială (înainte de realizarea procesului energetic dat) să rămână constantă și temperatura în perioada finală să se stabilească, de asemenea, la o valoare care să se mențină constantă, în acest caz idealizat, variația de temperatură ΔT ar fi tocmai diferența dintre cele două valori. În cazurile reale însă, datorită schimbului de energie între sistem și mediul exterior, precum și a proceselor de evaporare a lichidului sau a efectului termic produs de agitarea lichidului, variația de temperatură va conține și contribuția acestor procese secundare. Se impune deci eliminarea efectelor termice ale proceselor secundare care însoțesc nedorit procesul studiat și calcularea valorii corecte a variației de temperatură.

Pentru obținerea unei valori corecte ΔT, datorată exclusiv procesului analizat, se utilizează metoda grafică sau numerică de interpretare a rezultatelor experimentale. După asamblarea sistemului calorimetric și pornirea agitatorului, se așteaptă câteva minute, după care se începe citirea cu precizie a temperaturii (sau a unei mărimi proporționale cu aceasta), la intervale de un minut, sau chiar de 30 secunde. Dacă viteza de variație a temperaturii cu timpul se menține constantă (cca $5 \cdot 10^{-3}$ grd/min), atunci se consideră încheiată perioada inițială (de aproximativ 7 minute) și se declanșează procesul energetic (dizolvare, amestecare, încălzire electrică, reacție chimică), trecându-se astfel la perioada principală care este caracterizată de o creștere (sau scădere) esențială a temperaturii. După un interval de timp, dependent de tipul de proces, se atinge o valoare maximă (sau minimă) a temperaturii, marcând astfel sfârșitul perioadei principale. Citind în continuare valorile temperaturii, se constată o viteză de variație a sa mult mai mică, ceea ce caracterizează perioada finală a determinării.

Se reprezintă grafic temperatura în funcție de timp pentru procesul studiat, din care se poate obține valoarea ΔT corectată, procedând la o interpolare grafică adecvată. Astfel, în cazul unei reacții rapide, care are loc cu degajare de căldură (de exemplu reacția de neutralizare acid tare—bază tare), forma dependenței temperatură—timp (τ) este similară cu cea prezentată în figura I.8, unde se ilustrează și metodica de interpolare grafică. Dependența T—τ în perioadele inițială și finală este, practic, liniară astfel că se extrapolează dreptele respective până ce intersectează verticala dusă de la timpul corespunzător jumătății intervalului de timp ce caracterizează perioada principală. Se obține valoarea corectă pentru ΔT ca fiind egală cu:

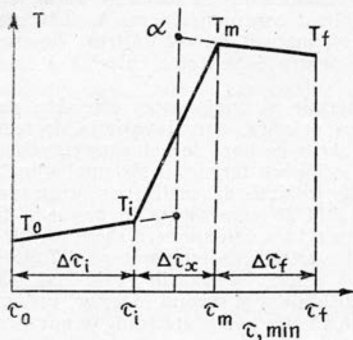


Fig. I.8. Diagrama $T—\tau$ pentru o reacție exotermă rapidă

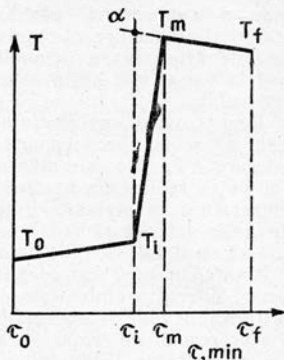


Fig. I.9. Diagrama $T—\tau$ pentru o reacție exotermă foarte rapidă

$$\Delta T = T_{\alpha} - T_{\beta} \tag{I.37}$$

Această operație de interpretare grafică poate fi exprimată prin următoarea ecuație de calcul:

$$\Delta T = (T_m - T_i) + \delta T \tag{I.38}$$

unde: T_m — valoarea maximă a temperaturii; T_i — temperatura la sfârșitul perioadei inițiale; δT — corecția de temperatură datorată schimbului de căldură cu mediul exterior. Aceasta este dată de relația:

$$\delta T = -\frac{\Delta\tau_x}{2}\left[\frac{(T_i - T_0)}{\Delta\tau_i} + \frac{(T_f - T_m)}{\Delta\tau_f}\right] \tag{I.39}$$

unde: $\Delta\tau_i$, $\Delta\tau_x$ și $\Delta\tau_f$ — duratele perioadelor inițială, principală și, respectiv, finală; $(T_i - T_0)/\Delta\tau_i$ — viteza de variație a temperaturii în perioada inițială; $(T_f - T_m)/\Delta\tau_f$ — viteza de variație a temperaturii în perioada finală. Dacă procesul este foarte rapid, atunci variația de temperatură poate fi obținută printr-o interpolare grafică ca cea prezentată în figura I.9, obținând variația de temperatură $\Delta T = (T_{\alpha} - T_i)$; calculul numeric corespunzător este:

$$\Delta T = (T_m - T_i) - \Delta\tau_x (T_f - T_m)/\Delta\tau_f \tag{I.40}$$

In literatura de specialitate se întâlnesc diverse moduri de calcul al valorii corecte ΔT, în funcție de tipul de calorimetru utilizat și de rapiditatea cu care se desfășoară procesul studiat.

I.1.2. Lucrări de laborator

A. Obținerea efectelor termice ale proceselor fizice și chimice din măsurători calorimetrice

A.1. CAPACITĂȚI CALORICE ȘI CĂLDURI DE AMESTECARE

Lucrarea 1

Determinarea capacității calorice (termice)

Calcularea cantității de căldură care însoțește un proces dat, conform ecuației (I.35), impune cunoașterea capacității calorice a ansamblului calorimetric C_p, adică cunoașterea capacității calorice a calorimetrului utilizat K și a capacității calorice a sistemului de studiat aflat în calorimetru $C_{p,\text{sistem}}$. Sistemul de studiat poate fi o substanță pură sau un amestec.

1. Determinarea constantei calorimetrului *K*. Etalonarea aparatului. Determinarea valorii K se poate face prin etalonarea aparatului pe cale electrică sau prin utilizarea unui proces termic cunoscut.

Metoda electrică. Această metodă presupune existența unei rezistențe de încălzire R, introduse în lichidul din vasul calorimetric, prin care se trece un curent electric cunoscut. În vasul calorimetric se introduce o cantitate cunoscută de apă a cărei masă este m_a, se pune în funcțiune agitatorul și se așteaptă realizarea unei uniformizări a temperaturii pieselor componente și a apei din calorimetru; după aceasta se încep citirile valorilor temperaturii din minut în minut, timp de cca șapte minute, corespunzător perioadei inițiale. Se închide circuitul electric de încălzire lăsând să treacă prin rezistența R un curent de intensitate I (A), la o tensiune V (V), timp de t (s), după care încep citirile de temperatură corespunzătoare perioadei principale. Alegerea timpului de încălzire se face astfel încât să se realizeze o creștere de temperatură de cca 0,30 grd. După realizarea acestei creșteri a temperaturii, se deschide circuitul electric și se citește în continuare valoarea temperaturii, din minut în minut. Se observă că, după atingerea unei valori maxime, temperatura se stabilizează, astfel încât viteza sa de variație devine constantă ($\cong 10^{-3}$ grd/min). Acest gen de variație corespunde perioadei finale. Variația de temperatură datorată încălzirii electrice ΔT^{el} se va obține din prelucrarea datelor temperatură — timp, printr-o metodă grafică sau numerică (vezi paragraful I.1.1.4.).

Din valorile U, I, t se calculează, conform legii Joule, cantitatea de căldură furnizată de rezistența de încălzire R:

$$Q = I^2 \cdot R \cdot t = U \cdot I \cdot t = P \cdot t \qquad \text{(J)}$$

unde: R — rezistența, P — puterea. Capacitatea calorică a ansamblului calorimetric format din calorimetru și anexele sale (vas, termometru, rezistență de încălzire, agitator), precum și apa introdusă în vas, vor fi calculate astfel:

$$C_P = Q^{et}/\Delta T^{et} = U \cdot I \cdot t/\Delta T^{et} \quad (I.40)$$

Pe de altă parte:

$$C_P = (C_{P,a} + K) = m_a \cdot c_{P,a} + K \quad (I.41)$$

unde: m_a — masa apei din calorimetru; c_a — căldura sa specifică. Ecuaţia (I.41) permite deci calculul constantei calorimetrului K.

$$K = (C_P - m_a \cdot c_{P,a}) = (U \cdot I \cdot t/\Delta T^{et}) - m_a \cdot c_{P,a} \quad (I.42)$$

Cunoscând că $c_{P,a} = 4{,}184\ J \cdot kg^{-1} \cdot grd^{-1}$ şi masa apei m_a, kg, se poate calcula K, $J \cdot grd^{-1}$. Se fac 5—6 determinări şi se face o medie a valorilor obţinute.

Metoda bazată pe cunoaşterea căldurii de dizolvare a unei sări. In această metodă se poate folosi un calorimetru care nu este prevăzut cu rezistenţă de încălzire. In acest caz se procedează ca mai sus numai că, în locul operaţiei de încălzire electrică, se procedează la dizolvarea unei sări a cărei căldură de dizolvare Q^{et} este cunoscută (de obicei KCl), măsurând experimental variaţia de temperatură ΔT^{et} la dizolvarea sa în apă. Astfel:

$$Q^{et} = (m_{soluţie} c_{soluţie} + K) \cdot \Delta T^{et} \quad (I.43)$$

unde: $m_{soluţie} = (m_a + m_{KCl})$; $c_{soluţie}$ — căldura specifică a soluţiei, care, în primă aproximaţie, se înlocuieşte cu căldura specifică a apei, având în vedere că soluţia de KCl în apă obţinută este diluată.

2) Determinarea căldurii specifice a unui lichid pur. Pentru determinarea căldurii specifice a unui lichid pur dat se procedează ca la determinarea constantei calorimetrului pe cale electrică numai că, în locul apei, se introduce lichidul de studiat. In acest caz:

$$C_P = (C_{P,lichid} + K)$$

şi

$$Q = (C_{P,lichid} + K) \cdot \Delta T$$

Se determină experimental creşterea de temperatură ΔT, provocată de încălzirea electrică controlată, în care $Q = U \cdot I \cdot t$ şi, cunoscând constanta calorimetrului K, dintr-o determinare anterioară, se poate calcula capacitatea calorică a lichidului, respectiv căldura sa specifică:

$$C_{P,lichid} = (C_P - K) = (U \cdot I \cdot t/\Delta T) - K \quad (I.44)$$

$$c_{P,lichid} = C_{P,lichid}/m_{lichid} \quad (I.45)$$

unde m_{lichid} este masa lichidului dat.

Valoarea $C_{P,lichid}$ se obţine ca o medie a, cel puţin, 5—6 determinări. De menţionat că valorile obţinute pentru capacităţile calorice şi căldurile specifice corespund temperaturii iniţiale de lucru, variaţia sa în timpul încălzirii fiind, practic, nesemnificativă pentru a influenţa asupra valorii capacităţii calorice.

3) Determinarea căldurii specifice a unei soluţii lichide. Pentru

o substanță pură capacitatea calorică este în funcție doar de presiune și temperatură (sau volum și temperatură), în timp ce pentru o soluție valoarea sa va depinde și de concentrația soluției. Determinarea capacității calorice (respectiv a căldurii specifice) a unei soluții lichide se face utilizând o tehnică experimentală ca cea descrisă mai sus pentru un lichid pur. În acest caz în vasul calorimetric se introduce soluția de concentrație dată, masa soluției $m_{\text{soluție}}$ fiind cunoscută. Cantitatea de căldură furnizată de rezistența R va fi utilizată pentru încălzirea soluției și calorimetrului și deci:

$$U \cdot I \cdot t = (C_{P,\,\text{soluție}} + K) \cdot \Delta T \tag{I.46}$$

astfel încât, știind valoarea constantei calorimetrului K obținută anterior (vezi paragraful 1.), se pot calcula $S_{P,\text{soluție}}$ și, respectiv, căldura specifică a soluției lichide de concentrație dată:

$$C_{P,\,\text{soluție}} = (U \cdot I \cdot t / \Delta T) - K \tag{I.47}$$

$$c_{P,\,\text{soluție}} = C_{P,\,\text{soluție}} / m_{\text{soluție}} = C_{P,\,\text{soluție}} / V_{\text{soluție}} \cdot \rho_{\text{soluție}} \tag{I.48}$$

Se fac mai multe determinări, valoarea $C_{P,\text{soluție}}$ obținându-se prin medierea valorilor obținute. Pentru experimente se pot folosi soluții apoase de NaCl, Na_2CO_3, KNO_3, KI, HCl etc.

4) **Determinarea capacităților calorice molare parțiale.** Pentru o soluție cu comportare ideală, care conține n_1 moli din componentul 1 și n_2 moli din componentul 2, capacitatea calorică C_P^{id} este suma capacităților calorice ale celor doi componenți, adică:

$$C_P^{id} = n_1 C_{mP1} + n_2 C_{mP2} \tag{I.48}$$

unde C_{mP1} *și* C_{mP2} sunt capacitățile calorice molare ale celor doi componenți în stare pură. Pentru un mod de soluție se obține:

$$\frac{C_P^{id}}{(n_1 + n_2)} = C^{id}_{mP,\text{soluție}} = X_1 C_{mP1} + X_2 C_{mP2} \tag{I.49}$$

unde X_1 și X_2 sunt fracțiile molare ale celor doi componenți.

Pentru o soluție binară cu comportare neideală ecuațiile (I.48) și (I.49) se adaptează prin utilizarea capacităților calorice molare parțiale corespunzătoare $\overline{C}_{mP1}$ și $\overline{C}_{mP2}$, a căror semnificație este exprimată de ecuația (I.29):

$$C_P = n_1 \overline{C}_{mP1} + n_2 \overline{C}_{mP2} \tag{I.50}$$

respectiv:

$$C_P / (n_1 + n_2) = C_{mP,\text{soluție neideală}} = X_1 \overline{C}_{mP1} + X_2 \overline{C}_{mP2} \tag{I.51}$$

Conform ecuației (I.29), capacitatea calorică molară parțială a unui component i dintr-o soluție reprezintă contribuția unui mol din acest component la capacitatea calorică totală a soluției, temperatura, presiunea și concentrația celorlalți componenți ai soluției rămânând, practic, constanți astfel încât pentru cei doi componenți ai soluției binare, rezultă:

$$\overline{C}_{mP1} = (\partial C_P/\partial n_1)_{T,P,n_2} \quad \text{și} \quad \overline{C}_{mP2} = (\partial \overline{C}_P/\partial n_2)_{T,P,n} \qquad (I.52)$$

Cunoscând valorile capacităților molare parțiale ale componenților, se poate calcula, conform ecuației (I.50), capacitatea calorică totală a soluției. Dacă se consideră o soluție de molalitate m, atunci prin definiție, dacă $m = n_2$, rezultă că $n_1 = 1000/M_1 = \text{const}$, unde 1000 reprezintă numărul de grame de solvent în care se dizolvă cei n_2 moli de substanță 2, astfel încât relația de definiție (I.52) devine:

$$\overline{C}_{mP1} = (\partial C_P/\partial m)_{P,T} \qquad (I.53)$$

Ecuația (I.50) se poate rescrie acum sub forma:

$$C_P = (1000/M_1)\ \overline{C}_{mP1} + m\ \overline{C}_{mP2} \qquad (I.54)$$

Așa cum sugerează ecuația (I.53), valoarea capacității calorice molare parțiale a componentului 2, $\overline{C}_{mP2}$, se poate calcula determinând experimental valorile capacității calorice a soluțiilor C_P de diverse molalități m și calculând panta tangentei la curba $C_P - m$ în punctul de molalitate dată. Astfel, admițând că dependența $C_P - m$ este de forma celei date în figura I.10, la molalitățile corespunzătoare punctelor M și, respectiv, N, valorile capacității calorice molare parțiale a componentului 2 vor fi:

$$\text{pentru } m_1: \overline{C}_{mP2} = (\partial\ C_P/\partial\ m)_{P,T,n} = \text{tg}\ \alpha_1$$

$$\text{pentru } m_2: \overline{C}_{mP2} = (\partial\ C_P/\partial\ m)_{P,T,n_1} = \text{tg}\ \alpha_2$$

Experimental, se vor prepara soluții de diverse molalități m ale unor săruri (exemplu: KI, NACl, KNO_3 etc.), prin dizolvarea unui număr cunoscut de moli n_2 (exemplu: 1, 2, 3, 4, ...) în 1000 g de

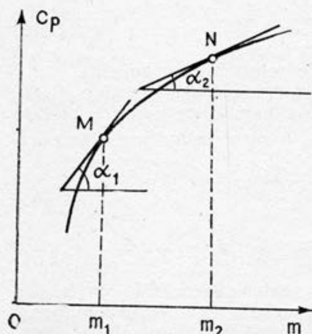


Fig. I.10. Dependența C_p de molaritate

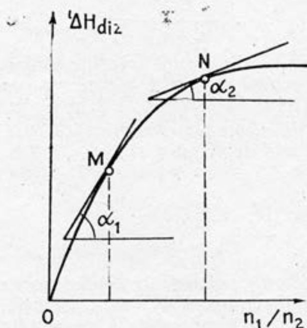


Fig. I.11. Dependența entalpiei integrale de dizolvare de concentrație pentru un proces endoterm

apă și se vor determina capacitățile calorice ale acestor soluții, utilizând procedeul descris în paragraful anterior. Reprezentând valorile obținute pentru C_P în funcție de molalitate, se obține o curbă. Ducând tangenta la curba obținută, la o valoare dată a molalității, din panta acesteia se află valoarea $\overline{C}_{mP2}$ la molalitatea aleasă. Valoarea capacității calorice molare parțiale a componentului 1 se calculează utilizând ecuația de legătură între $\overline{C}_{mP1}$ și $\overline{C}_{mP2}$ pentru o soluție dată (vezi ecuația (I.54)), când se obține:

$$\overline{C}_{mP1} = \frac{C_P - m \cdot \overline{C}_{mP2}}{(1000/M_1)} \tag{I.55}$$

unde M_1 este masa molară a apei, g/mol, dacă s-a lucrat cu soluții apoase. Valorile $\overline{C}_{Pm1}$ și $\overline{C}_{mP2}$, obținute pentru diverse soluții, se pot reprezenta grafic în funcție de molalitatea soluției studiate. Datele se centralizează într-un tabel de forma:

Nr. det.	Molalitatea soluției, m	Densitatea soluției, ρ	Capacitatea calorică a soluției, C_P	Capacitățile calorice molare parțiale	
				$\overline{C}_{mP1}$	$\overline{C}_{mP2}$
1					
.					
.					
.					

Lucrarea 2

Determinarea entalpiilor de dizolvare și de diluare

Lucrarea are ca scop determinarea căldurii de dizolvare a unei sări în apă (KNO_3) la concentrații diferite ale soluțiilor obținute. Din aceste date se calculează entalpia integrală de dizolvare, entalpia diferențială de dizolvare, entalpia integrală de diluție și entalpia diferențială de diluție.

Aspecte teoretice

Procesul de trecere a unei substanțe din stare pură în soluție — dizolvarea — constă într-un proces de «distrugere» a rețelei substanței, urmat de solvatarea particulelor (atomi, molecule, ioni), prin interacțiunea cu moleculele de solvent. Pentru distrugerea rețelei se consumă o energie, în timp ce solvatarea este însoțită de o degajare de energie, procesul global putând fi atât exoterm, cât și endoterm. Astfel, dizolvarea în apă a $NaOH$, HCl, H_2SO_4 este un proces exo-

term, iar dizolvarea NH_4Cl, KNO_3 este endotermă. Căldura de dizolvare variază în funcție de concentrația soluției formate, astfel încât un studiu complet trebuie să determine căldura de dizolvare în funcție de concentrația soluției obținute. În tabele se dau, de obicei, valorile căldurii de dizolvare corespunzătoare raportului molar solvit/solvent egal cu 1/200.

Variația căldurii de dizolvare cu concentrația se poate explica prin natura diferită a interacțiunilor în soluțiile diluate față de soluțiile mai concentrate. Din punct de vedere termodinamic schimbul de căldură dintre sistem și mediul exterior, în cazul proceselor de dizolvare și diluare, poate fi caracterizat prin următoarele mărimi termodinamice:

— entalpia (căldura) integrală de dizolvare;
— entalpia diferențială de dizolvare;
— entalpia integrală de diluție;
— entalpia diferențială de diluție.

Entalpia integrală de dizolvare (efectul termic integral de dizolvare) ${}^{i}\Delta H_{diz}$ reprezintă căldura schimbată de sistem cu mediul exterior la dizolvarea unui mol de solvit în n_1 moli de solvent, la T, P constante, pentru a obține o soluție de concentrație dată. La dizolvarea a n_2 moli de substanță în n_1 moli de solvent, la T și P date, schimbul de căldură între sistem și mediul exterior va reprezenta căldura de dizolvare $Q_{P,T}$ sau entalpia de dizolvare ΔH_{diz}. Deoarece entalpia este o funcție de stare, variația de entalpie la dizolvarea a n_2 moli de substanță în n_1 moli de solvent, la T și P constante, va fi:

$$Q_{P,T}=\Delta H_{diz}=H_{soluție}-H_{componenți\ puri}=$$

$$=(n_1\overline{H}_{m1}+n_2\overline{H}_{m2})-(n_1H_{m1}+n_2H_{m2}) \qquad (I.56)$$

unde: H_{m1} și H_{m2} — entalpiile molare ale componenților 1 și 2 în stare pură; $\overline{H}_{m1}$ și $\overline{H}_{m2}$ — entalpiile molare parțiale ale acestor componenți în soluția dată. Ecuația (I.56) se poate rescrie astfel:

$$Q_{P,T}=\Delta H_{diz}=n_1(\overline{H}_{m1}-H_{m1})+n_2(\overline{H}_{m2}-H_{m2}) \qquad (I.57)$$

Prin împărțirea relației (I.57) la n_2 se obține tocmai entalpia integrală de dizolvare:

$${}^{i}\Delta H_{diz}=\frac{Q_{P,T}}{n_2}=\frac{\Delta H_{diz}}{n_2}=\frac{n_1}{n_2}(\overline{H}_{m1}-H_{m1})+(\overline{H}_{m2}-H_{m2}) \qquad (I.58)$$

Căldura de dizolvare se determină experimental, prin măsurători calorimetrice, valoarea sa depinzând de compoziția soluției. Valorile ${}^{i}\Delta H_{diz}$ sunt tabelate pentru diverse valori n_1 (unde n_1 corespunde valorii $n_2=1$) sau pentru diverse valori ale raportului n_1/n_2, care exprimă deja faptul că n_1 corespunde valorii $n_2=1$, precum și

în funcţie de molalitatea soluţiei. În figura I.11 se prezintă dependenţa efectului termic integral de dizolvare de n_1/n_2 pentru un proces endoterm, variaţia fiind similară pentru un proces exoterm, dar cu valori negative pentru ${}^i\Delta H_{diz}$. În timp ce procesul de dizolvare presupune obţinerea unei soluţii din componenţii puri, formarea unei soluţii de o concentraţie dată se poate face şi prin adăugare de solvent pur la o soluţie mai concentrată, în acest caz fiind vorba de un proces de diluare (sau diluţie).

Entalpia diferenţială de diluare ${}^d\Delta H_{dil}$, reprezintă căldura schimbată între sistem şi mediul exterior, la presiune şi temperatură constante, la adăugarea unui mol de solvent la o cantitate suficient de mare de soluţie de o concentraţie dată (care conţine un mol de substanţă dizolvată), astfel încât concentraţia soluţiei, practic, să nu varieze şi poate fi definită pornind de la ecuaţia (I.57):

$$ {}^d\Delta H_{dil}=\left(\frac{\partial\,\Delta H_{diz}}{\partial\, n_1}\right)_{P,T,n_2=1}=(\overline{H}_{m1}-H_{m1}) \qquad \text{(I.59)}$$

Conform ecuaţiei (I.59), pentru determinarea valorii entalpiei diferenţiale de diluare la o concentraţie dată, corespunzătoare punctului M din figura I.11, se duce tangenta la curba experimentală în punctul M şi panta acestei drepte reprezintă tocmai $(\partial\Delta H_{diz}/\partial n_1)_{P,T,n_2=1}$, adică entalpia diferenţială de diluare la această concentraţie:

$$ \mathrm{tg}\,\alpha_1=\left(\frac{\partial\Delta H_{diz}}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_2=1}={}^d\Delta H_{dil}$$

Pentru o altă concentraţie, corespunzătoare punctului N, se va duce tangenta la curbă în acest punct şi panta dreptei respective reprezintă entalpia diferenţială de diluare la această nouă concentraţie:

$$ \mathrm{tg}\,\alpha_2=\left(\frac{\partial\,\Delta H_{diz}}{\partial n_1}\right)_{P,T,\,n_2}={}^d\Delta H_{dil}$$

Entalpia diferenţială de dizolvare (concentrare) ${}^d\Delta H_{diz}$ se referă la căldura schimbată între sistem şi mediul exterior la adăugarea unui mol de solvit, la T şi P date, la o soluţie de o concentraţie dată, cantitatea de soluţie fiind suficient de mare astfel încât această adăugare să nu modifice, practic, concentraţia şi poate fi definită pornind de la ecuaţia (I.57):

$$ {}^d\Delta H_{diz}=\left(\frac{\partial\,\Delta H_{diz}}{\partial\, n_2}\right)_{P,\,T,\,n_1}=(\overline{H}_{m_2}-H_{m_2}) \qquad \text{(I.60)}$$

Având în vedere relaţiile de definiţie (I.59) şi (I.60), ecuaţia (I.58) se scrie:

$$ {}^i\Delta H_{diz}=(n_1/n_2)\,{}^d\Delta H_{dil}+{}^d\Delta H_{diz} \qquad \text{(I.61)}$$

Relația (I.61) stă la baza calculării valorii ${}^{d}\Delta H_{diz}$ într-o soluție de o concentrație dată, când rezultă:

$$ {}^{d}\Delta H_{diz} = {}^{i}\Delta H_{diz} - (n_1/n_2) \cdot {}^{d}\Delta H_{dil} \qquad (I.62) $$

Deci conform ecuației (I.62), pentru o soluție de o concentrație dată (reprezentată prin punctul M), valoarea entalpiei diferențiale de dizolvare, ${}^{d}\Delta H_{diz}$, se obține din entalpia integrală corespunzătoare ${}^{i}\Delta H_{diz}$ (determinată experimental) și valoarea pantei tangentei la curba respectivă în punctul M, care reprezintă tocmai căldura diferențială de diluție ${}^{d}\Delta H_{dil}$. Deci pe baza curbei de dependență a entalpiei integrale de dizolvare în funcție de n_1/n_2, se pot calcula valorile ${}^{d}\Delta H_{dil}$ și ${}^{d}\Delta H_{diz}$ pentru o concentrație dată. Entalpia integrală de diluare ${}^{i}\Delta H_{dil}$ reprezintă variația entalpiei corespunzătoare unui mol de substanță dizolvată, când o soluție de o concentrație dată C_1 a acestei substanțe este adusă la o concentrație mai mică C_2 prin adăugare de solvent pur, la T și P constante. Entalpia integrală de diluție, corespunzătoare diluției de la C_1 la C_2, este dată de diferența entalpiilor integrale de dizolvare corespunzătoare celor două soluții:

$$ {}^{i}\Delta H_{dil\,C_1 \to C_2} = {}^{i}\Delta H_{diz}(C_2) - {}^{i}\Delta_{diz}(C_1) \qquad (I.63) $$

Deci conform ecuației (I.63), entalpia integrală de diluare a unei soluții de concentrație corespunzătoare punctului M, până la o soluție mai diluată, corespunzătoare punctului N din figura (I.11), se va calcula din valorile entalpiilor integrale de dizolvare corespunzătoare celor două soluții.

Aparatura și modul de lucru

Căldura de dizolvare a KNO_3 se poate determina utilizând: a) un calorimetru adiabatic când se măsoară experimental variația de temperatură; b) un calorimetru izoterm cu compensare electrică când se va măsura cantitatea de energie necesară pentru revenirea sistemului la temperatura inițială.

a) Determinarea căldurii de dizolvare se poate realiza cu un calorimetru neizoterm în care eliminarea schimbului cu exteriorul se face utilizând materiale izolante adecvate (calorimetrul adiabatic descris în figura I.4). Se determină mai întâi constanta calorimetrului K, utilizând metoda electrică sau prin utilizarea unei sări cu căldură de dizolvare cunoscută, după care se vor efectua experiențe pentru studiul dizolvării KNO_3 în apă, luând cantități diferite de sare. În vasul calorimetric se introduce o cantitate cunoscută de apă m_a, în funcție de capacitatea calorimetrului, iar în fiola de sticlă o cantitate cunoscută de KNO_3 (m_s), se pornește agitarea și se află echilibrul termic al sistemului, citind temperatura din minut în minut în perioada inițială. Când s-a realizat o viteză constantă de variație a temperaturii, se adaugă sarea în apă (prin

spargerea fundului fiolei de sticlă) şi, ca urmare, temperatura va scădea. Se citeşte temperatura până la stabilizarea sa, viteza de variaţie în perioada finală fiind de ordinul 0,005 grd/min. Se repetă operaţia cu alte cantităţi de sare, cu valorile de ordinul 1, 2, 3, 4, 5 şi 8 g KNO_3 pentru 400 ml de apă.

Valorile ΔT corecte se obţin grafic sau numeric, conform metodelor descrise. Căldura de dizolvare se va calcula pentru fiecare determinare cu ecuaţia:

$$\Delta H_{diz} = [(m_a + m_s)\, c + K]\, \Delta T$$

c fiind căldura specifică a soluţiei, care se consideră egală cu cea a apei, iar K se determină anterior. Pentru o determinare dată valoarea ΔH_{diz} corespunde dizolvării a n_2 moli de KNO_3, astfel încât entalpia integrală de dizolvare a KNO_3 va fi:

$${}^{i}\Delta H_{diz} = (\Delta H_{diz}/n_2) = \Delta H_{diz}/(m_s/M_{KNO_3})$$

şi corespunde unui anumit raport n_1/n_2 şi anume:

$$n_1/n_2 = (m_a/M_{H_2O})/(m_s/M_{KNO_3}).$$

b) Determinarea căldurii de dizolvare a KNO_3 se poate face utilizând un calorimetru izoterm cu compensare electrică (descris în figura I.2), deoarece procesul de dizolvare a KNO_3 în apă este endoterm. Cantitatea de căldură absorbită la dizolvare se măsoară în acest caz printr-un procedeu de compensare a căldurii cu ajutorul unei încălziri electrice controlate, astfel încât temperatura sistemului să crească la valoarea sa dinainte de dizolvare. Prin trecerea unui curent electric de intensitate I (A), tensiune U (V), timp de t (s), prin rezistenţa introdusă în vasul calorimetric, în aşa fel încât soluţia să revină la temperatura iniţială, energia disipată va fi egală tocmai cu entalpia de dizolvare. Deci:

$$Q_{P,T} = \Delta H_{diz} = n_2 \cdot {}^{i}\Delta H_{diz} = U \cdot I \cdot t \cdot (\mathrm{J})$$

dacă se consideră neglijabil lucrul mecanic de agitare.

Pentru măsurarea temperaturii se poate utiliza un termometru sau un termistor legat ca a patra rezistenţă într-o punte Wheatstone; dezechilibrul punţii datorat scăderii temperaturii soluţiei se anulează prin încălzire electrică controlată. Se cântăresc minimum şase probe de KNO_3 fin mojarat (1, 2, 3, 4, 6, 8 fiecare), care se introduc pe rând în fiola aflată în vasul de reacţie conţinând 400 ml apă distilată. După asamblarea sistemului calorimetric şi pornirea agitării (care nu trebuie să fie prea puternică pentru a nu produce o energie prin frecare), se aşteaptă echilibrul termic al sistemului şi se notează temperatura iniţială. Se adaugă proba de KNO_3 care va conduce la scăderea temperaturii, mai rapidă la începutul dizolvării. Când temperatura a atins aproximativ un minimum, se aplică un curent electric prin rezistenţă şi concomitent se porneşte cronometrul. Încălzirea electrică va contrabalansa scăderea temperaturii astfel încât temperatura să revină încet la valoarea iniţială. Când tem-

peratura atinge valoarea inițială, se întrerupe încălzirea, oprind în același timp și cronometrul, notându-se astfel timpul de încălzire. În practică, datorită existenței unei inerții termice a rezistenței, încălzirea trebuie întreruptă cu puțin timp înaintea atingerii temperaturii inițiale.

Cunoscând valorile U, I și t, precum și numărul de moli de KNO_3 (n_2) dizolvați, se poate calcula entalpia integrală de dizolvare:

$$^{i}\Delta H_{diz} = U\ I\ t/n_2$$

Determinările se repetă pentru soluții de alte concentrații, obținând valorile $^{i}\Delta H_{diz}$ pentru diverse valori n_1/n_2. Valorile $^{i}\Delta H_{diz}$ obținute la diverse concentrații, fie prin metoda a), fie prin metoda b), se reprezintă grafic în funcție de n_1/n_2, obținând o dependență ca cea exprimată în figura I.11. Pe baza dependenței grafice obținute se poate calcula acum entalpia diferențială de diluție $^{d}\Delta H_{dil}$, conform ecuației (I.59). Deci se alege o concentrație dorită, corespunzătoare unui punct M, adică o anumită valoare n_1/n_2, căreia îi corespunde o anumită valoare $^{i}\Delta H_{diz}$, se duce tangenta la curbă în punctul ales și se calculează panta acesteia. Pantă reprezintă tocmai valoarea $^{d}\Delta H_{dil}$ la concentrația dată.

Pentru a obține entalpia diferențială de dizolvare $^{d}\Delta H_{diz}$, pentru aceeași concentrație, se aplică ecuația (I.62), care presupune cunoașterea entalpiei integrale de dizolvare și a entalpiei diferențiale de diluție a aceleiași soluții, determinate mai înainte. Se procedează similar pentru celelalte concentrații.

Calcularea entalpiei integrale de diluție $^{i}\Delta H_{dil}$ ce corespunde variației de entalpie la trecerea de la o soluție de concentrație C_1 la o soluție de concentrație C_2 prin adăugare de solvent, se face conform ecuației (I.63), în care C_1 și C_2 sunt două valori date pentru raportul n_1/n_2, de exemplu cele corespunzătoare punctelor M și, respectiv, N:

$$^{i}\Delta H_{diz\,M\to N} = {}^{i}\Delta H_{diz,N} - {}^{i}\Delta H_{diz,M}$$

valorile lui $^{i}\Delta H_{diz,N}$ și $^{i}\Delta H_{diz,M}$ fiind entalpiile integrale de dizolvare corespunzătoare soluțiilor alese. Datele se pot sistematiza sub forma unui tabel.

Nr. det.	n_1	n_2	n_1/n_2	$^{i}\Delta H_{diz}$, J	$^{i}\Delta H_{diz}$, J/mol	$^{d}\Delta H_{diz}$, J/mol	$^{d}\Delta H_{dil}$, J/mol	$^{i}\Delta H_{dil}$, J/mol
.								
.								
.								

Studiul efectelor termice ale proceselor de dizolvare și diluare se impune ca o etapă importantă în întocmirea bilanțurilor energetice ale proceselor tehnologice. Deoarece fenomenele de dizolvare și diluare însoțesc reacțiile chimice, cunoașterea efectelor termice ale acestor procese este necesară, de asemenea, pentru calcularea efectelor termice globale.

Lucrarea 3

Determinarea entalpiei de amestecare a lichidelor

Aspecte teoretice

Termenul de amestecare este folosit, de obicei, pentru cazul în care componenții din care se formează soluția sunt în aceeași stare de agregare, dar se poate folosi și pentru celelalte cazuri, incluzând deci și procesul de dizolvare. Entalpia (căldura) de amestecare reprezintă efectul termic care însoțește amestecarea a doi sau mai mulți componenți, la temperatură și presiune constante și deci conform ecuației (I.56):

$$Q_{P,T}=\Delta H^{am}=(n_1\overline{H}_{m1}+n_2\overline{H}_{m2})-(n_1H_{m1}+n_2H_{m2}) \qquad (I.64)$$

Pentru soluții cu comportare ideală $\overline{H}_{mi}=H_{mi}$, astfel încât valoarea căldurii de amestecare pentru acest tip de soluții este egală cu zero: $\Delta H^{am}_{ideal}=0$.

Majoritatea soluțiilor se abat însă de la această comportare simplă, din cauza interacțiunilor care apar între moleculele componenților amestecului. Natura și tăria acestor interacțiuni determină valoarea și semnul entalpiei de amestecare astfel încât, din măsurători ale căldurii de amestecare, se obțin informații structural-termodinamice asupra sistemului dat. Entalpia de amestecare se poate determina calorimetric pentru o soluție dată, valoarea sa depinzând de concentrația soluției obținute. Dependența căldurii de amestecare de fracția molară a unui component $\Delta H^{am}/(n_1+n_2)-X_2$ este de forma unei parabole, care, pentru unele sisteme, este simetrică. În figura I.12 se prezintă o asemenea dependență pentru un proces de amestecare endoterm.

Entalpia de amestecare se determină experimental, iar pentru unele sisteme cu structură simplă se poate calcula ținând seama de interacțiunile apărute între moleculele din amestec față de cele existente în componenții puri. În cadrul tratării termodinamice a soluțiilor se demonstrează că entalpia de amestecare a unei soluții neideale este egală tocmai cu entalpia de exces ΔH^E a soluției date, având în vedere definiția unei mărimi de exces:

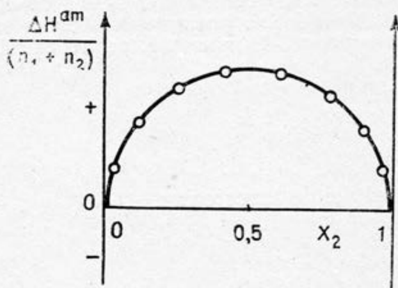


Fig. I.12. Dependența căldurii de amestecare de fracția molară pentru un proces endoterm

$$\Delta H^{E} = \Delta H^{am} - \Delta H^{am}_{ideal} = \Delta H^{am} \qquad (I.65)$$

Aparatura și modul de lucru

Pentru determinarea căldurii de amestecare a două lichide, se poate folosi un calorimetru adiabatic obișnuit, care conține vas Dewar, agitator, rezistență de încălzire, fiolă pentru lichid, sau un aparat DITHERMANAL (produs în Ungaria), utilizând un program de calcul pentru calorimetrie. În vederea obținerii constantei calorimetrului, se poate recurge la metoda electrică, la metoda bazată pe dizolvarea unei substanțe cu căldură de dizolvare cunoscută din tabele sau la metoda care apelează la experimentarea unei reacții al cărui efect termic este cunoscut (de exemplu reacția de neutralizare acid tare—bază tare). Operația de determinare a constantei calorimetrului se repetă de mai multe ori, până se ajunge la reproductibilitatea valorilor obținute.

După calcularea valorii constantei calorimetrului K, se determină căldura de amestecare, în condiții de $P=1$ atm și $t=25$°C. Pentru aceasta unul dintre componenți se introduce în vasul de reacție, iar al doilea într-o fiolă de tip *b*, *c* sau *d* (vezi fig. I.5), dacă aceasta se plasează în interiorul vasului de reacție, sau de tipul *e*, dacă fiola este, de fapt, o pâlnie termostatată, aflată în exteriorul vasului de reacție și fixată în capacul acesteia. În primul caz ambele lichide vor avea aceeași temperatură, atât înainte de amestecare, cât și după amestecare, iar în cazul al doilea va fi identică doar temperatura lor finală. Desigur că este preferabil ca ambele lichide să

fie plasate alături în vasul de reacție pentru a obține o valoare ΔT cât mai corectă.

După asamblarea sistemului și pornirea agitării, se citește temperatura din minut în minut și când s-a obținut o stabilizare termică a ansamblului, se adaugă lichidul din fiolă, prin crearea unei suprapresiuni adecvate și se citește în continuare temperatura lichidului, parcurgând perioadele principală și finală ale determinării. Valoarea corectată a variației de temperatură ΔT se obține prin calcul sau prin metoda grafică și apoi se calculează ΔH^{am}, conform ecuației de bilanț termic:

$$\Delta H^{am} = (m_1c_1 + m_2c_2 + K)\Delta T = (C_P)_{\text{inițial}} \cdot \Delta T \qquad (I.66)$$

unde: m_1 și m_2 — masele celor doi componenți; c_1 și c_2 — căldurile lor specifice; suma $(C_P)_{\text{inițial}} = (m_1c_1 + m_2c_2 + K)$ — capacitatea calorică totală a ansamblului calorimetric înainte de amestecare. De menționat că, utilizând metoda electrică, se poate determina capacitatea calorică totală $(C_P)_{\text{inițial}}$ a ansamblului calorimetric înainte de amestecare, procedând la o încălzire controlată a ansamblului calorimetric înainte de amestecare și deci, în acest caz, nu mai este necesară determinarea anterioară separată a constantei calorimetrului K, adică:

$$(C_P)_{\text{inițial}} = (U\ I\ t/\Delta T^{et})_{\text{inițial}}$$

unde ΔT^{et} este variația de temperatură care însoțește procesul de etalonare electrică. O determinare mai riguroasă a valorii ΔH^{am} s-ar putea face dacă se utilizează dependența $\Delta H^{am} = (C_P)_{\text{final}} \cdot \Delta T$, unde $(C_P)_{\text{final}}$ reprezintă capacitatea calorică totală a ansamblului calorimetric după efectuarea procesului de amestecare a celor două lichide. Aceasta se obține prin încălzirea controlată a amestecului de lichide și deci:

$$(C_P)_{\text{final}} = (U\ I\ t/\Delta T^{et})_{\text{final}}$$

Valorile căldurilor de amestecare ΔH^{am} astfel calculate, corespund la amestecarea a n_1 moli din componentul 1 ($n_1 = m_1/M_1$) cu n_2 moli din componentul 2 ($n_2 = m_2/M_2$) cu masele molare M_1 și M_2.

Se repetă determinările calorimetrice pentru proporții diferite ale celor două lichide, astfel încât fracțiile molare să acopere tot domeniul de concentrație. Datele se sistematizează sub forma redată în tabelul următor, care exemplifică calculele pentru sistemul $C_6H_6(1)$—$CCl_4(2)$, știind că pentru benzen $\rho = 0{,}8676$ g/ml și $C_{mP} = 135{,}1$ J/mol, iar pentru tetraclorură de carbon $\rho = 1{,}5552$ g/ml și $C_{mP} = 130{,}12$ J/mol.

Din valoarea ΔH^{am} obținută cu ecuația (I.66) și care corespunde la amestecarea a n_1 moli din componentul 1 cu n_2 moli din componentul 2, se obține apoi căldura de amestecare ce revine la formarea unui mol de amestec $\Delta H^{am}/(n_1 + n_2)$. Aceasta se reprezintă grafic în funcție de fracția molară X_2, obținându-se o dependență de forma celei redate în figura I.12.

Nr. det.	V_1, ml	V_2, ml	n_1	n_2	X_2	ΔT, grd	ΔH^{am}, J	$\Delta H^{am}/(n_1+n_2)=\Delta H^E/(n_1+n_2)$, J/ mol amestec
1	110	40	1,222	0,414	0,251			
2	90	60	1,013	0,621	0,381			
3	70	80	0,791	0,829	0,512			
4	60	90	0,687	0,932	0,617			
5	20	130	0,225	1,342	0,859			

Sugestii pentru alte lucrări

Se pot studia sistemele:

a) alcool metilic—alcool benzilic;
alcool etilic—alcool benzilic,

când se vor compara valorile obţinute pentru căldurile de amestecare în cele două cazuri, în directă corelaţie cu structura alcoolilor utilizaţi.

b) tetraclorură de carbon—metanol,

când semnul căldurii de amestecare poate fi explicat prin interacţiunile puternice care apar la amestecarea celor doi componenţi.

Observaţie. Determinările experimentale se pot efectua într-un aparat DITHERMANAL (Ungaria) prevăzut cu program pentru calorimetrie.

A.2. CĂLDURA LATENTĂ DE VAPORIZARE A UNUI LICHID. LEGEA LUI TROUTON

Căldura latentă de vaporizare reprezintă cantitatea de căldură necesară pentru a transforma lichidul dat în vapori saturaţi, la o anumită temperatură şi presiune. Raportată la un mol de substanţă, aceasta reprezintă căldura latentă molară de vaporizare $\Delta H_{m,vap.}$, iar la unitatea de masă se numeşte căldură latentă specifică de vaporizare h_{vap}. Valoarea căldurii de vaporizare a unui lichid, la o presiune dată, depinde de temperatură. Domeniul de temperatură în care există funcţia $\Delta V_{vap}=f(T)$ este cuprins între temperatura punctului triplu T_{tr} şi temperatura punctului critic T_c. La temperatura punctului triplu (temperatura la care coexistă fazele solidă, lichidă şi gazoasă) căldura latentă de vaporizare are valoare maximă, iar la temperatura punctului critic (temperatura peste care creşterea presiunii în condiţii izoterme nu mai conduce la lichefierea gazului), starea lichidă nu se mai deosebeşte de starea gazoasă prin nici o însuşire fizică, iar căldura de vaporizare devine egală cu zero. In tabelele de date sunt prezentate, de obicei, valorile căldurilor de vaporizare la temperatura normală de fierbere a lichidului dat T_{nf}, când presiunea sa de vapori $P_{ext}=1$ atm. In tabelul I.1. se dau valorile căldurilor de vaporizare ale apei la diferite temperaturi.

Tabelul I.1. Căldura latentă de vaporizare a apei la diferite temperaturi

t, °C	0	25	50	75	100	150
$10^{-6} \cdot h_{vap}$, J/kg. $\Delta H_{m,vap}$, kJ/mol.	2,498 45,011	2,435 43,882	2,372 42,748	2,309 41,618	2,247 40,488	2,121 38,225

Raportul dintre căldura molară de vaporizare $\Delta H_{m,vap}$ şi punctul normal de fierbere T_{nf} este constant, având aceeaşi valoare pentru multe lichide; aceasta este cunoscută sub numele de regula lui Trouton:

$$\Delta H_{m,vap}/T_{nf} = \Delta S_{m,vap} = \text{const} \qquad (I.67)$$

unde $\Delta S_{m,vap}$ este entropia molară de vaporizare. Dacă valoarea căldurii de vaporizare se exprimă în calorii pe mol, iar temperatura normală de fierbere în grade Kelvin, atunci acest raport este egal cu:

$$\Delta H_{m,vap}/T_{nf} = 21 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \ (87,868 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

Totuşi, regula se aplică cu aproximaţie bună doar la substanţe nepolare, în special organice, cu puncte de fierbere între 300 şi 500 K. Abaterile de la regula lui Trouton sunt deosebit de mari pentru lichide cu molecule asociate (apă, alcool etilic), aşa cum se observă în tabelul I.2.

Tabelul I.2. Verificarea legii lui Trouton la câteva lichide

Substanta	CS_2	C_6H_6	$(C_2H_5)_2O$	H_2O	C_2H_5OH	KCl
$\Delta H_{m,vap}$, kJ/mol	27,154	31,367	27,054	40,585	39,530	169,452
T_{nf}, K	319	353	307	373	351	1690
$\frac{\Delta H_{m,vap}}{T_{nf}}$, $\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	85,354	88,701	88,282	108,784	112,549	100,416

Căldura latentă de vaporizare se poate determina prin măsurători calorimetrice sau din date necalorimetrice (de exemplu din măsurători de presiuni de vapori). In cele ce urmează vom expune metoda calorimetrică, metodele necalorimetrice făcând obiectul unor alte capitole.

Lucrarea 4

Determinarea căldurii de vaporizare a lichidelor uşor volatile

Căldura de vaporizare a unui lichid uşor volatil se poate determina relativ simplu la temperatura obişnuită. În acest scop se poate folosi un calorimetru neizoterm, în care schimbul de energie cu exteriorul se face utilizând o manta izotermă sau materiale izolante obişnuite. Pentru determinarea capacităţii calorice a calorimetrului se poate folosi metoda electrică şi, în acest caz, calorimetrul trebuie prevăzut cu o rezistenţă de încălzire. Variaţia de temperatură produsă la evaporarea lichidului se poate măsura cu un termometru Beckmann sau cu un termistor.

În vasul calorimetric trebuie să se introducă, în acest caz, un vas de vaporizare care să conţină lichidul a cărui căldură de vaporizare vrem s-o determinăm. Forma vasului de vaporizare utilizat poate fi ca cea din figura I.13, cu o capacitate de cca 50 ml.

În vasul calorimetric se introduce o cantitate cunoscută de apă (sau alt lichid), iar în vasul de vaporizare lichidul de studiat. În prealabil vasul de vaporizare se spală foarte atent, se cântăreşte la balanţa analitică, se introduce lichidul de cercetat (cca jumătate din volumul său), se închid cele două braţe ale vasului şi se recântăreşte. Apoi vasul de vaporizare se introduce în calorimetrul care conţine apă, se pune în funcţiune agitatorul şi se citeşte temperatura apei din vasul calorimetric, din minut în minut. După parcurgerea perioadei iniţiale de timp, când sistemul se stabilizează termic, se trece la perioada principală. Pentru aceasta se procedează la evaporarea lichidului din vasul de vaporizare, prin conectarea tubului spiralat la o pompă de vid (sau trompă de apă). Evaporarea lichidului produce o scădere de temperatură, care se înregistrează la termometru prin citiri din minut în minut. După cca 4 minute se deconectează vasul de vaporizare de la pompa de vid, se închide orificiul tubului în spirală şi se continuă citirile la termometru. La început se va constata că scăderea temperaturii datorată vaporizării este încă percepută, după care temperatura se stabilizează, citirile făcându-se încă timp de aproximativ 8 minute, corespunzător perioadei finale.

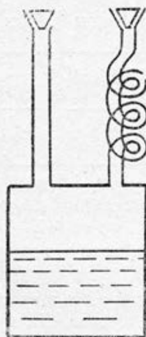


Fig. I.13. Vas de vaporizare

După efectuarea experienţei, vasul de vaporizare se scoate din instalaţie, se usucă în exterior şi se cântăreşte din nou, pentru a obţine masa de lichid vaporizată m_1. Valorile temperatură-timp se tabelează şi se determină valoarea scăderii de temperatură ΔT prin metoda numerică sau grafică, descrisă mai înainte.

Dacă în prealabil s-a determinat capacitatea calorică a ansamblului calorimetric (vas calorimetric, agitator, rezistență de încălzire, termometru, vas de vaporizare) pe cale electrică, obținând valoarea C, atunci prin înmulțirea acestei valori cu variația de temperatură înregistrată se obține căldura consumată de masa m_1 de lichid pentru a se vaporiza:

$$Q=C\cdot\Delta T$$

Raportând la cantitatea de lichid vaporizat, se obține căldura latentă specifică de vaporizare: $h_{vap}=C\cdot\Delta T/m_1$, iar căldura latentă molară de vaporizare va fi:

$$\Delta H_{m,vap}=C\cdot\Delta T/n_1=C\cdot\Delta T/(m_1/M_1) \qquad (I.68)$$

unde: M_1 — masa molară a lichidului; n_1 — numărul de moli de lichid vaporizat. Desigur că această mărime are valori pozitive, procesul de vaporizare fiind endoterm. Se verifică aplicarea legii lui Trouton la lichidul dat.

Determinarea căldurii de vaporizare a unui lichid la temperatura sa de fierbere

Căldura de vaporizare a unui lichid mai greu volatil se poate determina la temperatura sa de fierbere prin metoda calorimetrică, utilizând instalația prezentată schematic în figura I.14. Pentru realizarea instalației și a măsurătorilor experimentale sunt necesare: vas calorimetric (eventual vas Dewar), refrigerent, cronometru, instalație de încălzire electrică (sursă de curent continuu, voltmetru și ampermetru sau wattmetru) și fiole de culegere a distilatului. În vasul calorimetric, care poate fi chiar vasul Dewar sau un balon

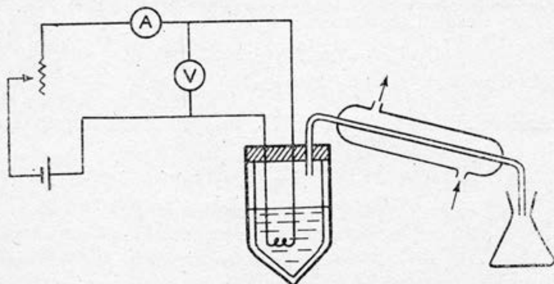


Fig. I.14. Instalație calorimetrică de vaporizare

cu două gâturi introdus în vasul Dewar, se introduce lichidul de studiat până la cca 2/3 din volumul său. În lichid este introdusă o rezistență de încălzire conectată la un circuit de încălzire electrică controlată. Vaporii de lichid sunt condensați prin utilizarea unui refrigerent descendent. Energia calorică necesară vaporizării lichidului este oferită sistemului prin utilizarea unei energii electrice, disipată prin rezistența de încălzire aflată în lichid.

Instalația de încălzire electrică se pune în funcțiune și se alege intensitatea curentului electric, astfel ca distilarea să aibă loc încet, aproximativ 2—3 picături pe minut. Până în momentul când sistemul atinge echilibrul termic, lichidul se culege într-un pahar oarecare, apoi, după stabilirea regimului staționar de distilare, paharul se înlocuiește cu un flacon de cântărire, moment în care se pune în funcțiune cronometrul. Intensitatea și tensiunea curentului electric trebuie menținute constante până la culegerea unei cantități de distilat adecvate în flaconul de cântărire. În acest moment se oprește cronometrul și se îndepărtează flaconul cu distilat care se va cântări apoi la balanța analitică. Masa distilatului obținut m se va calcula ținând seama de masa flaconului gol determinată în prealabil.

Dacă curentul electric a avut o intensitate I (exprimată în A) și o tensiune U (exprimată în V), iar durata cât s-a cules masa de distilat m (exprimată în kg) este t (exprimată în s), atunci energia electrică consumată este egală cu $I \cdot U \cdot t$ (exprimată în J). Dar o parte din energie este cedată mediului exterior, astfel încât bilanțul termic al procesului trebuie să țină seama și de pierderea de energie. Dacă viteza de pierdere a căldurii este egală cu h (exprimată în J/s), atunci se poate scrie relația:

$$U \cdot I \cdot t = (m/M) \cdot \Delta H_{m,\text{vap}} + h \cdot t \qquad (\text{I}.69)$$

unde: M este masa molară a lichidului; $\Delta H_{m,\text{vap}}$ — căldura molară de vaporizare, la temperatura de fierbere a lichidului. Dacă se fac două determinări utilizând două seturi de valori tensiune, intensitate, timp și anume U_1, I_1, t_1 și U_2, I_2, t_2, când se obțin masele m_1 și, respectiv, m_2 de distilat, atunci:

$$U_1 \cdot I_1 \cdot t_1 = (m_1/M) \cdot \Delta H_{m,\text{vap}} + h \cdot t_1 \qquad (\text{I}.70)$$

$$U_2 \cdot I_2 \cdot t_2 = (m_2/M) \cdot \Delta H_{m,\text{vap}} + h \cdot t_2 \qquad (\text{I}.71)$$

Combinând relațiile (I.70) și (I.71), în ipoteza că h este același, rezultă:

$$\Delta H_{m,\text{vap}} = M\ t_1\ t_2\ (U_1\ I_1 - U_2\ I_2)/(m_1\ t_2 - m_2\ t_1) \qquad (\text{I}.72)$$

adică se poate calcula $\Delta H_{m,\text{vap}}$ prin metoda analitică.

Pentru a obține o valoare corectă se fac însă mai multe determinări, calculând mai multe valori $\Delta H_{m,\text{vap}}$ cu ajutorul relației (I.72) din care se obține o valoare medie.

Valorile pot fi interpretate însă și pe cale grafică. Astfel, dacă se fac determinări folosind un curent cu o tensiune de 0,8, apoi

0,6; 0,4; 0,2 etc. din valoarea utilizată la prima experienţă şi se măsoară valorile I, t şi m corespunzătoare, atunci relaţia (I.69) se poate scrie, după împărţire la t, sub forma:

$$U \cdot I = (\Delta H_{m,\text{vap}}/M)\ (m/t) + h \qquad (I.73)$$

sau:

$$P = (\Delta H_{m,\text{vap}}/M)\ (m/t) + h \qquad (I.74)$$

unde: $U \cdot I = P$ reprezintă puterea curentului electric (exprimată în W şi măsurată la un wattmetru), iar m/t reprezintă debitul masic, adică masa de substanţă vaporizată în unitatea de timp, kg/s. Relaţia (I.74) exprimă faptul că puterea totală consumată P depinde liniar de debitul de distilat m/t, valoarea h fiind aceeaşi pentru toate determinările, dacă se utilizează acelaşi procedeu experimental. Reprezentând grafic perechile de valori P — (m/t) se obţine o dreaptă ca cea reprezentată în figura (I.15).

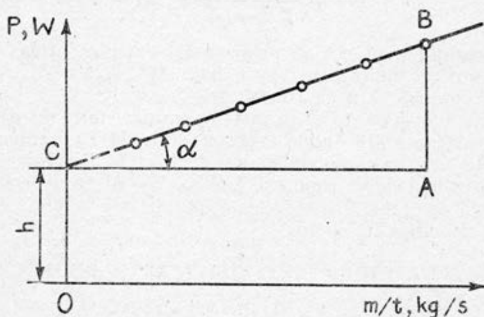


Fig. I.15. Reprezentarea datelor experimentale la determinarea căldurii de vaporizare

Din panta dreptei obţinute se obţine astfel valoarea căldurii latente molare de vaporizare $\Delta H_{m,\text{vap}}$:

$$\text{tg}\,\alpha = \Delta H_{m,\text{vap}}/M = \overline{AB}/\overline{AC} \qquad (I.75)$$

iar

$$\Delta H_{m,\text{vap}} = M\,\text{tg}\,\alpha = M \cdot \overline{AB}/\overline{AC} \qquad (I.76)$$

Din ordonata la origine se obţine valoarea mărimii h. Rezultatele experimentale se centralizează într-un tabel de forma:

Nr. det.	U, V	I, A	t, s	P, W	m, kg	m/t, kg/s
1						
.						
.						
.						

Datele experimentale pot fi analizate statistic, parametrii dreptei celei mai probabile obţinându-se prin calcul. Astfel dacă ecuaţia (I.74) se scrie sub forma: $y=ax+b$, unde $y=P$, iar $x=m/t$, $a=\Delta H_{m,vap}/M$ şi $b=h$, atunci, conform metodei pătratelor minime, valorile cele mai probabile ale parametrilor dreptei de regresie sunt date de expresiile:

$$a=\frac{N\Sigma x_i y_i-\Sigma x_i \Sigma y_i}{N\Sigma x_i^2-(\Sigma x_i)^2}$$

$$b=\frac{\Sigma x_i^2\cdot\Sigma y_i-\Sigma x_i\cdot\Sigma x_i y_i}{N\Sigma x_i^2-(\Sigma x_i)^2}$$

unde N reprezintă numărul de determinări experimentale. Valoarea căldurii molare de vaporizare va fi deci: $\Delta H_{m,vap}=a\cdot M$, J/mol, iar pierderea de căldură va fi exprimată prin $h=b$, J/s.

Cunoscând valoarea $\Delta H_{m,vap}$ la temperatura normală de fierbere a lichidului, obţinută din datele experimentale, şi T_{nf} pentru lichidul dat, se poate verifica aplicabilitatea legii lui Trouton la acest lichid. Se va calcula deci raportul $\Delta H_{m,vap}/T_{nf}$ şi se va compara cu valoarea dată în tabel, interpretând rezultatele experimentale în corelaţie cu structura lichidelor.

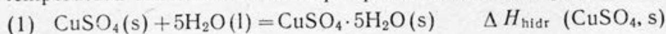
A.3. CĂLDURA DE HIDRATARE. UTILIZAREA LEGII LUI HESS

Lucrarea 5.

Determinarea căldurii de hidratare a $CuSO_4$

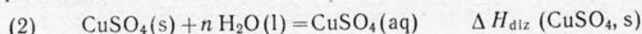
Aspecte teoretice

Căldura de hidratare ΔH_{hidr} reprezintă cantitatea de căldură schimbată între sistem şi mediul exterior la formarea unui mol de cristalohidrat solid, din sarea solidă anhidră şi apă, la presiune şi temperatură constante. De exemplu pentru sulfat de cupru:

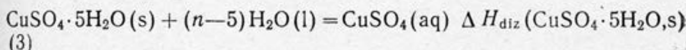


(1) $CuSO_4(s)+5H_2O(l)=CuSO_4\cdot5H_2O(s)$ $\quad\Delta H_{hidr}$ $(CuSO_4, s)$

Determinarea directă a valorii căldurii de hidratare este afectată de erori, astfel încât este preferabilă determinarea sa pe o cale indirectă, utilizând legea lui Hess. Se pot determina calorimetric căldurile de dizolvare ale sării anhidre (în cazul dat $CuSO_4$) şi a cristalohidratului corespunzător ($CuSO_4\cdot5H_2O$), adică efectele termice ale proceselor:



(2) $CuSO_4(s)+n\,H_2O(l)=CuSO_4(aq)$ $\quad\Delta H_{diz}$ $(CuSO_4, s)$

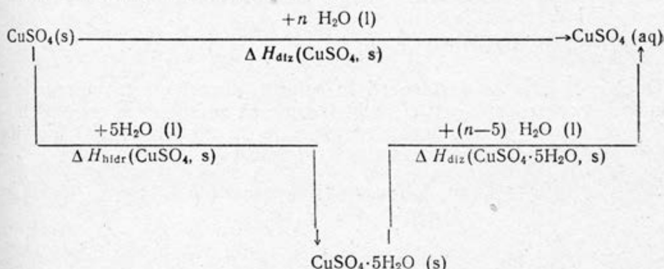


$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) + (n-5)H_2O(l) = CuSO_4(aq) \quad \Delta H_{diz}(CuSO_4 \cdot 5H_2O, s)$
(3)

n fiind un număr mare de moli de apă care conduce la obţinerea unei soluţii apoase diluate (aq). Dar entalpia este o funcţie de stare, valoarea sa nedepinzând deci de calea urmată de sistem între cele două stări (iniţială şi finală), ci doar de valoarea sa în cele două stări (legea Hess), astfel că efectele termice ale proceselor (2) şi (3) se pot combina liniar pentru a da efectul termic al procesului termic (1):

$$\Delta H_{hidr}(CuSO_4, s) = \Delta H_{diz}(CuSO_4, s) - \Delta H_{diz}(CuSO_4 \cdot 5H_2O, s) \quad (I.77)$$

Ciclul termic poate fi exprimat astfel:



ceea ce justifică sugestiv folosirea ecuaţiei de calcul al căldurii de hidratare a $CuSO_4(s)$. In ecuaţia (I.77) intervin, în fapt, căldurile integrale de dizolvare la concentraţia dată.

Determinări experimentale

Utilizând un calorimetru adiabatic obişnuit (cu izolare termică adecvată) se pot determina căldurile de dizolvare ale sulfatului de cupru anhidru şi sulfatului de cupru hidratat cu 5 molecule de apă, după procedeul descris la determinarea căldurii de dizolvare. Constanta calorimetrului K se poate determina separat, dar se poate proceda şi la determinarea pe cale electrică a capacităţii calorice totale a ansamblului calorimetric, înainte de dizolvarea sării sau după dizolvarea ei obţinând: $C_P = U\,I\,t/\Delta T^{et}$, ΔT^{et} fiind variaţia de temperatură produsă de încălzirea controlată. In acest caz: $Q_{P,T} = \Delta H_{diz} = C_P \cdot \Delta T$, unde ΔT este variaţia de temperatură înregistrată la dizolvarea unei cantităţi de sare m_s cunoscute într-o cantitate dată de apă. Se calculează căldura integrală de dizolvare (valoarea corespunzătoare unui mol de sare) pentru concentraţia dată:

$$^{i}\Delta H_{diz} = Q_{P,T}/n_s = C_P \cdot \Delta t/n_s$$

unde: $n_s = m_s/M_s$, n_s fiind numărul de moli de sare, iar M_s — masa molară a sării.

De menţionat că sulfatul de cupru anhidru se obţine din cel cristalizat prin încălzirea sa într-o capsulă de porţelan, până la dispariţia culorii albastre specifice sării hidratate.

Pentru determinările experimentale se poate utiliza şi un calorimetru cu compensare electrică, aşa cum s-a arătat la lucrarea referitoare la determinarea căldurii de dizolvare şi diluare. Cunoscând valorile căldurilor integrale de dizolvare ale $CuSO_4(s)$ şi $CuSO_4 \times 5H_2O(s)$, se poate calcula deci căldura de hidratare a sării anhidre, conform ecuaţiei (I.77).

A.4. EFECTE TERMICE ALE REACŢIILOR ÎN SOLUŢIE. CICLURI TERMOCHIMICE

Dacă o reacţie se desfăşoară în soluţie, atunci efectul termic depinde de concentraţie, astfel încât trebuie să se specifice concentraţiile reactanţilor şi produşilor de reacţie în sistemul dat. Ecuaţia (I.9) poate fi adecvată corespunzător, adică:

$$\Delta H_r \text{ (soluţie)} = \Sigma\ \nu_i \cdot \Delta H_{f,i} \text{ (soluţie)} = \Sigma\ \nu_i \left(\Delta H^0_{f,i} + {}^i\Delta H_{diz,i} \right) = \\ = \Delta H^0_r + \Sigma\ \nu_i \cdot {}^i\Delta H_{diz,i} \qquad (I.78)$$

unde: ΔH_r (soluţie) — efectul caloric al reacţiei date în soluţie; $\Delta H^0_{f,i}$ — căldura de formare a substanţei i în stare pură: ${}^r\Delta H_{diz,i}$ — căldura integrală de dizolvare a substanţei date pentru o anumită concentraţie a soluţiei obţinute. Deci căldura de formare a substanţei i, în soluţia de o concentraţie dată, conţine şi căldura sa integrală de dizolvare, ${}^i\Delta H_{diz,i}$; această valoare depinde de concentraţia soluţiei obţinute (c_1, c_2, ...), dependenţa fiind exprimată sugestiv în schemele din figurile I.16 şi I.17. Conform ecuaţiei (I.78), efectul caloric al unei reacţii în soluţie se poate obţine dacă se cunosc valoarea efectului caloric standard ΔH^0_r al acestei reacţii (calculabil din căldurile standard de formare ale participanţilor la reacţie — mărimi tabelate) şi căldurile integrale de dizolvare ale tuturor participanţilor la reacţie, pentru concentraţia dată.

Pe de altă parte, pentru soluţii de concentraţii finite date valoarea ΔH_r (soluţie) se poate obţine experimental (calorimetric), mărimea sa depinzând de concentraţia reactanţilor şi a produşilor de reacţie în soluţia dată. Pentru a defini în mod unic o reacţie dată, din punct de vedere energetic, se utilizează căldurile de reacţie corespunzătoare unor concentraţii foarte mici (soluţii de diluţie ∞ sau de concentraţie, practic, egale cu zero), ΔH_r (soluţie ∞), când efectul termic este datorat exclusiv reacţiei chimice şi nu intervin călduri de diluţie şi dizolvare. În acest caz ecuaţia (I.78) se scrie:

$$\Delta H_r \text{ (soluţie } \infty) = \Delta H^0_r + \Sigma\ \nu_i \cdot {}^i\Delta H_{diz,\infty,i} \qquad (I.79)$$

unde ${}^{i}\Delta H_{diz,\infty,i}$ este căldura integrală de dizolvare corespunzătoare obţinerii unei soluţii de diluţie infinită (sau $c=0$) şi care corespunde unei valori extreme a căldurii integrale de dizolvare a unei substanţe date i, participante la reacţie (vezi schema din figurile I.16 şi I.17).

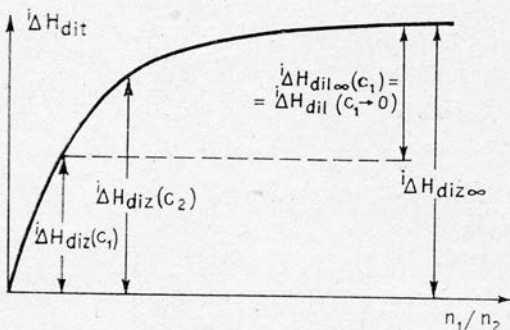


Fig. I.16. Dependenţa căldurii integrale de dizolvare de concentraţie (n_1— număr de moli solvent; n_2—număr de moli substanţă dizolvată)

Aceasta are o valoare unică pentru o substanţă dată. În tabele sau grafice se dau valorile ${}^{i}\Delta H_{diz}$, pentru diverse substanţe, la diverse concentraţii, iar valoarea ${}^{i}\Delta H_{diz\,\infty}$ corespunde valorii asimptotice a curbei ${}^{i}\Delta H_{diz}$ — concentraţie (vezi figura I.16).

Scăzând ecuaţia (I.78) din (I.79), obţinem:

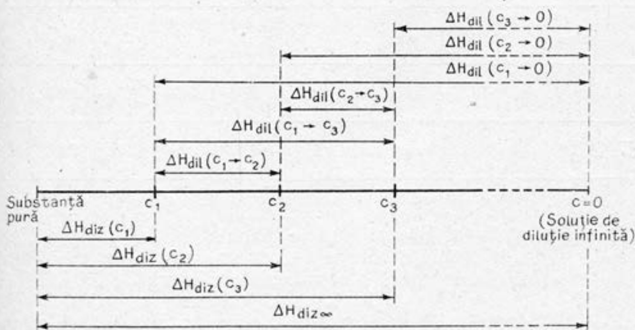


Fig. I.17. Schema semnificaţiilor căldurilor de diluţie şi de dizolvare pentru o substanţă dată (C_1, C_2, C_3, ... sunt concentraţiile soluţiilor obţinute după dizolvare)

$$\Delta H_r \text{ (soluție } \infty) = \Delta H_r \text{ (soluție)} + \Sigma\, \nu_i\, ({}^{i}\Delta H_{diz,\infty,i} - {}^{i}\Delta H_{diz,i}) \quad (I.80)$$

adică ΔH_r (soluție ∞) se poate obține din ΔH_r (soluție) determinată experimental (calorimetric) pentru soluții de concentrații finite, cunoscute c_j (de exemplu c_1, c_2, c_3, ...) și cunoscând valoarea ${}^{i}\Delta H_{diz\,\infty,i}$, precum și ${}^{i}\Delta H_{diz,i}$ care corespunde căldurii de dizolvare până la obținerea soluției de concentrația dată (c_1, c_2, c_3, ...). De remarcat însă că diferența ${}^{i}\Delta H_{diz,\infty,i} - {}^{i}\Delta H_{diz,i}$ reprezintă tocmai căldura integrală de diluție a soluției date de concentrație c_j (adică c_1, c_2, c_3, ...) până la o soluție de diluție infinită (adică până la $c=0$), notată cu

$${}^{i}\Delta H_{dil,\infty,i}\,(c_j) \text{ sau } {}^{i}\Delta H_{dil,i}\,(c_j \to 0)$$

$$({}^{i}\Delta H_{diz,\infty,i} - {}^{i}\Delta H_{diz,i}) = {}^{i}\Delta H_{dil,\infty,i}\,(c_j) = {}^{i}\Delta H_{dil,i}\,(c_j \to 0) \quad (I.81)$$

și prezentată în schema din figura (I.17). Ca urmare, ecuația (I.80) de calcul al valorii ΔH_r (soluție ∞), se va scrie simplu:

$$\Delta H_r \text{ (soluție } \infty) = \Delta H_r \text{ (soluție)} + \Sigma\, \nu_i \cdot {}^{i}\Delta H_{dil,\infty,i}\,(c_j) = \Delta H_r \text{ (soluție)} + \Sigma\, \nu_i \cdot {}^{i}\Delta H_{dil,i}\,(c_j \to 0) \quad (I.82)$$

Pentru o precizare a semnificațiilor mărimilor discutate, în tabelul I.3 se dau valorile ${}^{i}\Delta H_{diz}$ pentru dizolvarea NaOH(2) în apă (1), cu obținerea unor soluții de diverse concentrații, exprimate prin raportul numărului de moli n_1/n_2 sau molalitate m.

Tabelul I.3. Căldura integrală de dizolvare ${}^{i}\Delta H_{diz}$, kJ/mol, a NaOH(2) în apă(1), la 25°C

n_1/n_2	3	4	5	6	8	10	15	20...	∞
m	18,50	13,88	11,10	9,25	6,94	5,55	3,70	2,78...	($1/\infty$)
$-{}^{i}\Delta H_{diz}$, kJ/mol	28,89	34,43	37,76	39,87	41,92	42,51	42,84	42,87...	42,87

Datele din tabelul I.3 arată că la dizolvarea unui mol de NaOH în apă, pentru a obține o soluție de concentrație $c_j = n_1/n_2 = 5$ (respectiv $m = 11{,}10$), se degajă o cantitate de căldură de 37,76 kJ/mol, adică: ${}^{i}\Delta H_{diz}$ $(c_j=5) = -37{,}76$ kJ/mol. Valoarea exotermă maximă a căldurii integrale de dizolvare a NaOH în apă, adică căldura care se degajă la dizolvarea unui mol de NaOH într-o cantitate mare de apă ($n_1/n_2 = \infty$), este egală cu ${}^{i}\Delta H_{diz,\infty}$ $(c_j=5) = {}^{i}\Delta H_{diz(5\to 0)} = -42{,}87$ kJ/mol. Conform ecuației (I.81), rezultă că la diluarea

unui volum de soluţie apoasă de NaOH, de concentraţie corespunzătoare raportului $n_1/n_2=5$, care conţine un mol de NaOH, până la o soluţie de diluţie infinită (practic $c=0$) se degajă o cantitate de căldură:

$$^{i}\Delta H_{dil\,\infty}\ (c_j=5) = {}^{i}\Delta H_{dil\ 0,5\to 0} = -42,87-(-37,76) = -5,11\ \ (\text{kJ/mol})$$

De remarcat că mărimea $^{i}\Delta H_{diz}$ atinge valoarea sa maximă încă de la $n_1/n_2=20$. In general, această valoare extremă se atinge pentru $n_1/n_2=200$ pentru majoritatea substanţelor.

Semnificaţia mărimilor discutate se poate preciza sugestiv prin ciclul termochimic prezentat în figura I.18, pentru o reacţie de tipul: $R_1+R_2\to P_1+P_2$, unde R_1 şi R_2 sunt reactanţii, iar P_1 şi P_2 — produşii de reacţie. Din acest ciclu termochimic se observă că, aplicând legea lui Hess, rezultă:

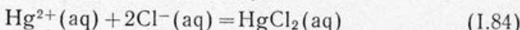
$$\Delta H_r\ (\text{soluţie}\ \infty) = \Delta H_r\ (\text{soluţie}) + \Delta H_{dil\,\infty}\ (\text{prod. de r.}) - \Delta H_{dil\,\infty}\ (\text{react.}) \qquad (I.83)$$

unde: ΔH_r (soluţie) se determină experimental, iar $\Delta H_{dil,\infty}$ (prod. de r.) şi $\Delta H_{dil,\infty}$(react.) se determină experimental, sau sa calculează pe baza tabelelor care conţin călduri de dizolvare la diverse concentraţii, pentru fiecare participant la reacţie.

Lucrarea 6

Determinarea efectului termic al unei reacţii cu formare de precipitat

Se va determina efectul termic al reacţiei:



$$Hg^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) = HgCl_2(aq) \qquad (I.84)$$

unde simbolul $Hg^{2+}(aq)$ reprezintă un mol de ioni Hg^{2+} într-o soluţie apoasă de diluţie infinită, iar $HgCl_2$ (aq) se referă la un mol de molecule $HgCl_2$ nedisociat, în soluţie de diluţie infinită. Cum determinarea nu poate fi realizată, practic, cu soluţii de dilu-

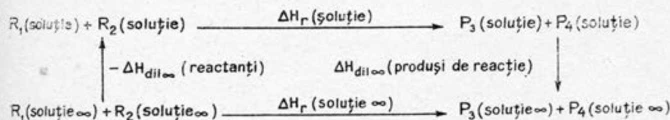
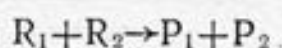
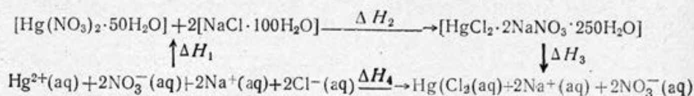


Fig. I.18. Ciclul termochimic pentru o reacţie de tipul:



$$R_1+R_2\to P_1+P_2$$

ție infinită și se lucrează cu soluții de concentrații finite, se poate recurge la o schemă de forma celei redate mai jos:

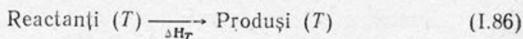


Deoarece entalpia este o funcție de stare, variația sa fiind independentă de drum, rezultă:

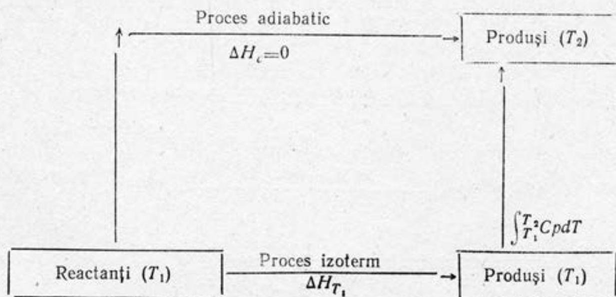
$$\Delta H_4 = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \qquad (I.85)$$

Simbolul $Hg(NO_3)_2 \cdot 50H_2O$ reprezintă o soluție care conține un mol $Hg(NO_3)_2$ dizolvat în 50 moli H_2O. Valoarea ΔH_4 este efectul termic al reacției în soluții de diluție infinită și poate fi calculat, conform ecuației (I.85), determinând experimental valoarea ΔH_2, care corespunde efectului termic al aceleiași reacții, dar cu utilizarea unor concentrații finite ale participanților la reacție. Mărimea ΔH_1 corespunde efectului termic de diluție infinită al reactanților (dar cu semn schimbat), iar ΔH_3 reprezintă efectul termic de diluție infinită al produșilor de reacție, aceste valori putând fi determinate experimental (vezi lucrarea «Determinarea căldurilor de dizolvare și diluție») sau calculată pe baza tabelelor de date, așa cum s-a arătat în paragraful anterior.

În cele ce urmează se prezintă metoda de determinare a valorii ΔH_2 într-un proces de concentrații finite de tipul:



unde reactanții și produșii de reacție sunt la aceeași temperatură. Reacția se poate realiza practic la presiunea de 1 atm, într-un vas Dewar care este un izolator termic excelent. Procesul calorimetric este însă adiabatic ($Q=0$) și nu izoterm ($T=$const). Relația dintre procesul adiabatic și procesul izoterm de tipul ecuației (I.86) este arătată în schema de mai jos:



Din ciclul prezentat rezultă clar că:

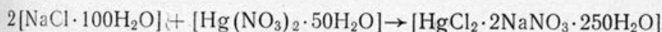
$$\Delta H_c = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} C_P \cdot dT \qquad (I.87)$$

unde: ΔH_c — variația entalpiei pentru procesul calorimetric; T_1 — temperatura inițială; T_2 — temperatura finală; C_P — capacitatea calorică la presiune constantă a ansamblului calorimetric (vas de reacție și anexe plus amestecul de produși de reacție). Dar intervalul de temperatură este, în general, suficient de mic, încât valoarea C_P poate fi considerată constantă și integrala din ecuația (I.87) se poate scrie simplu: $C_P\ (T_2-T_1)$. Deoarece pentru un proces adiabatic $\Delta H_c = Q = 0$, rezultă, din ecuația (I.87), că:

$$\Delta H_{T_1} = -C_P\ (T_2-T_1) \qquad (I.88)$$

ceea ce arată că, pentru un proces în care are loc o creștere de temperatură (proces exoterm), variația entalpiei este negativă. Valoarea C_P, necesară calculului efectului termic cu ecuația (I.88), se poate determina pe cale electrică.

Experimental, pentru realizarea reacției chimice corespunzătoare treptei 2 din schema redată mai sus:


$$2[NaCl \cdot 100H_2O] + [Hg(NO_3)_2 \cdot 50H_2O] \rightarrow [HgCl_2 \cdot 2NaNO_3 \cdot 250H_2O]$$

în vasul de reacție se introduce soluție de NaCl în apă, corespunzătoare raportului $n_{H_2O}/n_{NaCl} = 100/1$, adică o soluție simbolizată prin $[NaCl \cdot 100H_2O]$ (care are molalitatea $m = 0{,}55$), iar în fiola pentru reactantul (2), introdusă în calorimetru, se pune soluția de $[Hg(NO_3)_2 \cdot 50H_2O]$, adică o soluție pentru care $n_{H_2O}/n_{Hg(NO_3)_2} = 50/1$ (deci cu molalitatea $m = 1{,}11$). De menționat că, pentru a preveni hidroliza $Hg(NO_3)_2$, substanța solidă se dizolvă într-o soluție apoasă diluată de acid azotic (obținută prin diluarea în raport de 1 : 10 cu apă a acidului azotic concentrat).

Conform reacției chimice, concentrațiile propuse corespund la valori ale raportului volumelor celor doi reactanți de 4 : 1. Pentru a asigura consumarea completă a unuia dintre reactanți, celălalt reactant se ia în exces. Astfel, dacă în vasul calorimetric se ia o cantitate strict cunoscută de clorură de sodiu de concentrația propusă, în fiola de reactant se ia o cantitate de soluție de azotat de mercur în exces (cca 2%) față de cantitatea stoechiometrică. După asamblarea instalației și pornirea agitării, se începe marcarea temperaturii din minut în minut, până se atinge o viteză constantă a variației acesteia. Se adaugă al doilea reactant, aflat în fiolă, peste reactantul din vasul de reacție, prin crearea unei suprapresiuni. Temperatura se citește în continuare până la stabilizarea sa în perioada finală.

Pentru determinarea valorii capacității calorice, C_P a ansamblului calorimetric după desfășurarea reacției, se procedează la încăl-

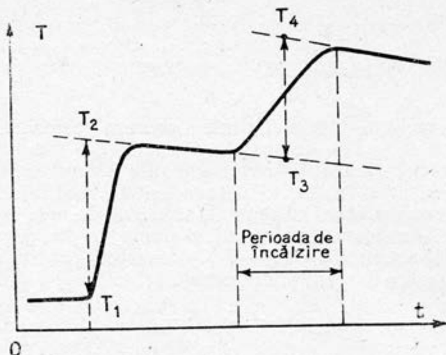


Fig. I.19. Dependența temperatură timp pentru o reacție în soluție

zirea electrică a soluției cu ajutorul unei rezistențe de valoare *R* (în ohmi). Capacitatea calorică va fi calculată astfel:

$$C_P = I^2 \cdot R \cdot t/\Delta T^{et} = U \cdot I \cdot t/\Delta T^{et} = P \cdot t/\Delta T^{et} \quad (I.89)$$

unde: I — intensitatea curentului electric; V — tensiunea; t — timpul de încălzire; P — puterea; ΔT^{et} — creșterea de temperatură provocată de încălzirea electrică. Pentru determinarea valorii variației de temperatură corecte, produsă de reacție și de încălzirea electrică, se poate utiliza metoda grafică expusă mai înainte, dependența temperatură T—timp t fiind cea redată în figura I.19, unde se specifică și modul de obținere a variațiilor de temperatură.

Astfel se obțin valorile $\Delta T^{et} = (T_4 - T_3)$, iar $\Delta T_r = (T_2 - T_1)$, cu care se calculează capacitatea calorică C_P. Utilizând ecuația (I.88), se calculează apoi efectul caloric al reacției (2): $\Delta H_2 = C_P \cdot \Delta T_r$, care corespunde unor concentrații finite ale soluțiilor.

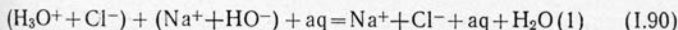
Pentru a obține valoarea ΔH_4, corespunzătoare utilizării unor soluții de diluție infinită, conform ecuației (I.82), sunt necesare căldurile de diluție infinită pentru reactanți și produși, care se pot determina experimental sau se iau din tabele. De menționat că diluarea produsului de reacție, reprezentat prin $[HgCl_2 \cdot 2NaNO_3 \times \times 250H_2O]$ până la o diluție infinită ∞ corespunde de fapt diluării soluției $[2NaNO_3 \cdot 250H_2O]$ sau $2[NaNO_3 \cdot 125H_2O]$, deoarece diluarea substanței neionizate $HgCl_2$ poate fi neglijată în comparație cu aceasta.

Lucrarea 7

Determinarea căldurii de neutralizare

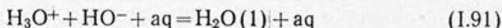
La neutralizarea unui acid cu o bază se degajă o cantitate de căldură, numită căldură de neutralizare. Valoarea acesteia, raportată la un echivalent de acid sau bază, depinde de temperatura și concentrația soluțiilor, iar pentru acizi slabi și baze slabe are valori diferite, în funcție de natura perechii acid slab—bază slabă aleasă, deoarece intervin și entalpiile de disociere ale acizilor și bazelor slabe.

Dacă neutralizarea unui acid tare cu o bază tare se face într-o soluție foarte diluată, astfel încât acidul și baza să fie total ionizate, respectiv total disociate, la amestecarea reactanților nu vor mai interveni efecte termice legate de procesele de solvatare și diluare și valoarea căldurii de neutralizare va fi unică pentru orice pereche acid tare—bază tare. Dacă se consideră neutralizarea NaOH cu HCl în soluție apoasă foarte diluată, atunci se poate scrie reacția ionică:



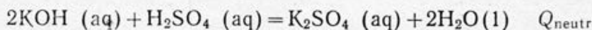
$$(H_3O^+ + Cl^-) + (Na^+ + HO^-) + aq = Na^+ + Cl^- + aq + H_2O(1) \qquad (I.90)$$

unde aq reprezintă un număr mare de moli de apă, care poate fi reformată simplu:



$$H_3O^+ + HO^- + aq = H_2O(1) + aq \qquad (I.91)$$

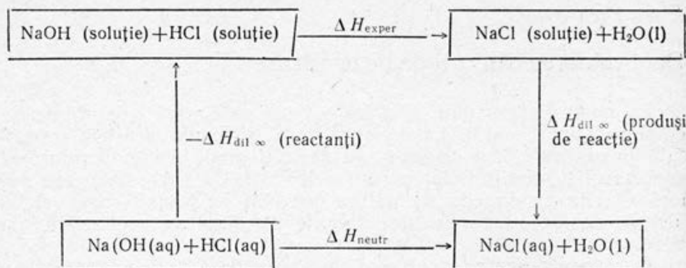
Din punct de vedere termodinamic rezultă deci că efectul termic al unei reacții de neutralizare a unui acid tare cu o bază tare, în soluție de diluție infinită, corespunde efectului termic de formare a unui mol de apă lichidă din ionii săi, fiind independent de perechea acid tare—bază tare folosită și corespunde valorii $\Delta H_{neutr} = -57{,}3$ kJ/mol. Se înțelege că, în timp ce pentru reacția dintre HCl și NaOH, aceasta corespunde consumării unui mol de NaOH, respectiv, unui mol de HCl, în cazul reacției:



$$2KOH\ (aq) + H_2SO_4\ (aq) = K_2SO_4\ (aq) + 2H_2O(1) \qquad Q_{neutr}$$

efectul termic de neutralizare ΔH_{neutr} corespunde consumării unui mol de KOH, respectiv consumării a 1/2 moli de H_2SO_4, adică formării unui mol de H_2O (1) și deci: $\Delta H_{neutr} = Q_{neutr}/2$.

Determinarea căldurii de neutralizare se poate face calorimetric, pornind de la soluții apoase de acid și bază de concentrații finite, prin măsurarea variației de temperatură ΔT_r, care însoțește acest proces desfășurat într-un calorimetru adiabatic. Valoarea ΔH_{neutr}, ce corespunde soluției de diluție infinită, se poate apoi calcula ținând seama de ciclul termochimic aplicat cazului studiat. Astfel pentru perechea NaOH—HCl se poate scrie:



și deci:

$$\Delta H_{neutr} = \Delta H_{exper} - \Delta H_{dil,\infty} \text{(reactanți)} + \Delta H_{dil,\infty} \text{(produs de reacție)} \quad \text{(I.92)}$$

unde: ΔH_{exper} — căldura de neutralizare, aflată direct experimental, utilizând soluții de concentrații finite, simbolizate prin NaOH (soluție) etc.; $\Delta H_{dil,\infty}$ (reactanți) — căldura de diluție infinită a reactanților; $\Delta H_{dil,\infty}$ (produși de reacție) — căldura de diluție infinită a produșilor de reacție. Efectele termice ale proceselor de diluție pot fi determinate experimental sau se calculează pe baza tabelelor de date.

Practic, în vasul calorimetric se introduce o soluție diluată de HCl (de exemplu 500 ml soluție HCl 0,2 molar), iar în fiola de reactant o soluție de NaOH de concentrație mai mare (de exemplu 20 ml soluție de concentrație 4 molar), volumele de soluție depinzând de capacitatea vasului. Cantitățile efective de HCl și NaOH trebuie alese în așa fel încât HCl să fie în exces față de cantitatea stoechiometrică, corespunzătoare consumării totale a NaOH. În acest caz determinările calorimetrice se vor raporta la un mol de NaOH. Desigur, se poate proceda și invers, alegând NaOH în exces (soluția de NaOH fiind în vasul de reacție de data aceasta), dar calculul se va face acum luând în considerație cantitatea de HCl consumat. Dacă se consideră cazul în care HCl s-a luat în exces, atunci efectul caloric de neutralizare, corespunzător unor concentrații finite, se calculează din căldura care se degajă în procesul studiat, la P și T constante ($Q_{P,T}$) și gradul de avansare al reacției ξ (vezi paragraful I.1.1.):

$$\Delta H_{exper} = \frac{Q_{P,T}}{\xi} = \frac{Q_{P,T}}{\Delta n_{NaOH}/\nu_{NaOH}} = \frac{Q_{P,T}}{(n_{NaOH} - n_{0NaOH})/\nu_{NaOH}} \quad \text{(I.93)}$$

Deoarece reacția este total ireversibilă și deci cantitatea de NaOH la sfârșitul reacției este egală cu zero ($n_{NaOH} = 0$), iar $\nu_{NaOH} = -1$, ecuația (I.93) devine:

$$\Delta H_{exp} = Q_{P,T}/n_{0NaOH} = Q_{P,T}/V_{NaOH} \cdot C_{NaOH} \quad \text{(I.94)}$$

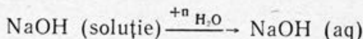
unde: C_{NaOH} — concentraţia molară a NaOH; V_{NaOH} — volumul soluţiei.

Valoarea cantităţii de căldură degajată în reacţie $Q_{P,T}$ este egală cu cantitatea de căldură absorbită de ansamblul calorimetric Q, a cărui capacitate calorică este egală cu C_P, creşterea de temperatură măsurată în reacţia dată fiind egală cu ΔT_r. Capacitatea calorică C_P se poate afla utilizând metoda electrică, când la trecerea unui curent de intensitate I, la o tensiune U, timp de t secunde, prin rezistenţa aflată în vasul de reacţie, se obţine o creştere de temperatură egală cu ΔT^{et}, astfel încât: $C_P = U \cdot I \cdot t / \Delta T^{et}$. Deci:

$$\Delta H_{exp} = -C_P \cdot \Delta T_r / n_{0NaOH} = -(U \cdot I \cdot t / \Delta T^{et}) \cdot \Delta T_r / n_{0NaOH} \qquad (I.95)$$

Experimental se va măsura deci creşterea de temperatură ΔT_r, produsă de neutralizarea a n_{0NaOH} moli de NaOH şi apoi se va proceda la încălzirea electrică controlată a sistemului, care provoacă o creştere de temperatura egală cu ΔT^{et}. Procedeul de lucru a fost expus în detaliu în lucrarea anterioară.

Cunoscând valoarea ΔH_{exp}, se poate calcula, conform ecuaţiei (I.92), valoarea efectului termic de neutralizare, care corespunde soluţiilor de diluţie infinită, dacă se cunosc valorile căldurilor integrale de diluţie ale soluţiilor de NaOH, HCl şi NaCl de concentraţia dată, până la soluţii de diluţie infinită. În tabelul I.3 se prezintă datele necesare pentru NaOH, iar un exemplu de calcul s-a expus la discutarea acestui tabel. Pe de altă parte, determinarea căldurii de diluţie corespunzătoare procesului:



$$\text{NaOH (soluţie)} \xrightarrow{+n\ H_2O} \text{NaOH (aq)}$$

se poate realiza experimental, efectuând o determinare calorimetrică similară cu cea de la neutralizare, numai că în vasul de reacţie se va introduce apă pură în loc de soluţie de HCl. De menţionat că soluţia de HCl utilizată este deja destul de diluată, încât poate fi neglijată căldura sa de diluţie infinită. De asemenea, soluţia de NaCl obţinută este destul de diluată, încât o nouă adăugare de solvent nu conduce la efecte termice importante.

Notă: Dacă se determină entalpia de reacţie la neutralizarea HCl cu NH_4OH, se va obţine o valoare a efectului termic de neutralizare diferită de cea obţinută în cazul perechii HCl—NaOH, diferenţa dintre cele două valori reprezentând tocmai entalpia de disociere a NH_4OH.

A.5. CĂLDURA DE COMBUSTIE ŞI DE FORMARE. BOMBA CALORIMETRICĂ

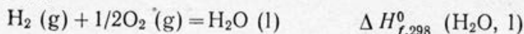
Lucrarea 8

Căldura de combustie. Determinarea căldurii de formare a unei substanţe din căldura sa de combustie

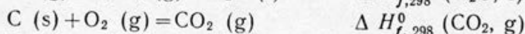
Scopul lucrării: determinarea experimentală a căldurii de combustie a unei substanţe organice şi calcularea căldurii sale de formare din valoarea căldurii de combustie.

Aspecte teoretice

Entalpiile (căldurile) standard de formare reprezintă mărimi fundamentale în calculele termochimice, iar pentru mulţi compuşi, aceste valori pot fi calculate dacă se cunosc entalpia standard de combustie a compusului respectiv şi entalpiile standard de formare ale CO_2 (g) şi H_2O (l). Conform definiţiei entalpiei standard de formare a unei substanţe (vezi partea teoretică), în cazul H_2O (l) şi CO_2 (g) vom avea:



$$H_2\,(g) + 1/2O_2\,(g) = H_2O\,(l) \qquad \Delta H^0_{f,298}\,(H_2O,\,l)$$



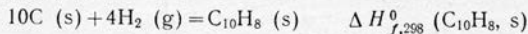
$$C\,(s) + O_2\,(g) = CO_2\,(g) \qquad \Delta H^0_{f,298}\,(CO_2,\,g)$$

în timp ce entalpia standard de formare a unei substanţe simple, de exemplu O_2 (g), este egală cu zero:



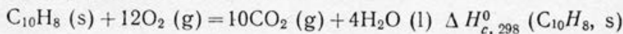
$$O_2\,(g) \rightarrow O_2\,(g) \qquad \Delta H^0_f\,(O_2,\,g) = 0$$

Dacă în cazul CO_2 (g) şi H_2O (l) căldurile de formare se pot determina direct, având în vedere că reacţiile de formare pot fi realizate practic, în cazul altor substanţe, reacţia de formare nu poate fi realizată experimental şi, ca urmare, se recurge la alte metode de determinare cum ar fi cea bazată pe determinarea căldurii de combustie. Astfel, dacă ne referim la naftalină, reacţia sa de formare este:



$$10C\,(s) + 4H_2\,(g) = C_{10}H_8\,(s) \qquad \Delta H^0_{f,298}\,(C_{10}H_8,\,s)$$

şi pentru determinarea căldurii sale de formare se recurge la determinarea căldurii de combustie. Căldura (entalpia) standard de combustie la 25°C a unui compus $\Delta H^0_{c,298}$ reprezintă cantitatea de căldură care se degajă la arderea completă a unui mol de substanţă la 1 atm şi 25°C şi în cazul dat rezultă:



$$C_{10}H_8\,(s) + 12O_2\,(g) = 10CO_2\,(g) + 4H_2O\,(l) \quad \Delta H^0_{c,298}\,(C_{10}H_8,\,s)$$

Conform ecuaţiei de calcul al efectului termic standard al unei reacţii din entalpiile de formare ale participanţilor la reacţie (ecuaţia (I.11)), obţinem:

$$\Delta H^0_{c,\,298}(C_{10}H_8,\ s) = [10\cdot\Delta H^0_{f,\,298}(CO_2,\ g) + 4\cdot\Delta H^0_{f,\,298}\ (H_2O,\ l)] - $$
$$- [\Delta H^0_{f,\,298}(C_{10}H_8,\ s) + 12\cdot\Delta H^0_{f,\,298}\ (O_2,\ g)]$$

sau:

$$\Delta H^0_{f,\,298}(C_{10}H_8,\ s) = -\Delta H^0_{c,\,298}(C_{10}H_8,\ s) + 10\cdot\Delta H^0_{f,\,298}\ (CO_2,\ g) +$$
$$+ 4\Delta H^0_{f,\,298}\ (H_2O,\ l) - 12\cdot\Delta H^0_{f,\,298}\ (O_2,\ g) \qquad (I.96)$$

Deci pentru determinarea căldurii de formare a naftalinei este necesar să se determine experimental căldura de combustie și să se cunoască căldurile de formare ale CO_2 (g) și H_2O (l), căldura de formare a O_2 (g) fiind egală cu zero.

În principiu, metoda se poate aplica utilizând orice altă reacție în care intervine substanța a cărei căldură de formare trebuie determinată, nu numai reacția de combustie; desigur, trebuie să se determine experimental efectul termic al acestei reacții și, suplimentar, să se cunoască valorile căldurilor de formare ale celorlalți participanți la reacție.

O metodă convenabilă de determinare a căldurii de combustie este cea a bombei calorimetrice, în care substanța este arsă într-o atmosferă de oxigen comprimat, într-un vas închis numit bombă. În acest fel reacția este condusă la volum constant și căldura degajată în timpul arderii este deci egală cu variația energiei interne ΔE_c a sistemului. Căldura de combustie la presiune constantă, adică variația entalpiei sistemului ΔH_c, poate fi calculată, conform ecuației (I.15), din variația energiei interne de combustie: $\Delta H_c = \Delta E_c + RT\ (\Sigma\ \nu_i)^{gaze}$. În cazul reacției de ardere a naftalinei, variația numărului de moli de gaze este: $(\Sigma\ \nu_i)^{gaze} = (10+4) - (12) = -2$.

Aparatura și modul de lucru

Căldura de combustie a unei substanțe solide sau lichide se determină experimental cu ajutorul unui calorimetru neizoterm de tip special (bomba calorimetrică), descris la prezentarea diferitelor tipuri de calorimetre (vezi figurile I.6 și I.7).

Primul scop al determinării practice este obținerea capacității calorice a ansamblului calorimetric C. Valoarea capacității calorice se poate determina prin arderea unei substanțe cu căldură de combustie strict cunoscută, ca de exemplu acidul benzoic. Se comprimă sub formă de pastilă o cantitate de cca 1 g de acid benzoic, având grijă ca la pastilare să se introducă un fir de fier, cântărit, care va face contactul între cei doi electrozi. Se așază pastila în creuzetul de cuarț (sau alt material rezistent termic) din interiorul bombei și se leagă capetele firului de fier de electrozii ce trec prin capacul bombei. Se introduce în bombă o cantitate de 2 ml apă și se asamblează. Se introduce apoi în bombă oxigen la presiunea de 20—30 atm și bomba astfel pregătită se așază în vasul calorimetric în

care se găseşte un volum exact măsurat de apă distilată, ales astfel încât să acopere complet bomba (de exemplu 2 300 ml). Temperatura iniţială a apei din vasul calorimetric se potriveşte la 25°C.

Deoarece în timpul combustiei temperatura creşte, pentru a micşora schimbul de căldură între calorimetru şi mediul exterior, se fixează temperatura apei din mantaua exterioară la o valoare mai mare cu cca 2 grade decât cea din vasul calorimetric. De menţionat că aparatele moderne (vezi calorimetrul cu manta adiabatică tip OQ-203 LABOR MIM—Ungaria şi calorimetrul tip KL-10 Precyzia — Polonia) sunt prevăzute cu sisteme automate de realizare a adiabaticităţii. Se face legătura electrică a bombei cu instalaţia de aprindere, se pun capacul exterior al calorimetrului prin care trece termometrul Beckmann (aşezat la partea inferioară a scalei) şi agitatorul pentru apa din calorimetru. Desigur că aparatele moderne sunt prevăzute cu termistor (în locul termometrului Beckmann). Se porneşte agitarea şi se începe citirea temperaturii din minut în minut, până se obţine o dependenţă liniară (cca 10 min). În acest moment se face contactul electric de aprindere, apăsând pe butonul corespunzător de la tabloul de comandă. Ca urmare a scânteii produse, substanţa începe să ardă. Se degajă o cantitate mare de căldură, care se transmite, practic, instantaneu prin pereţii bombei, apei din calorimetru. În acest fel instrumentul de măsurare a temperaturii înregistrează o creştere bruscă de temperatură. Temperatura atinge o valoare maximă, după care scade lent prin schimb cu mediul exterior, aliura curbei fiind cea din figura I.20. Bomba calorimetrică se scoate apoi din vasul calorimetric, se deschide orificiul de evacuare a gazelor şi, în final, se demontează. Soluţia din interiorul bombei se aduce într-un pahar de titrare şi cantitatea de

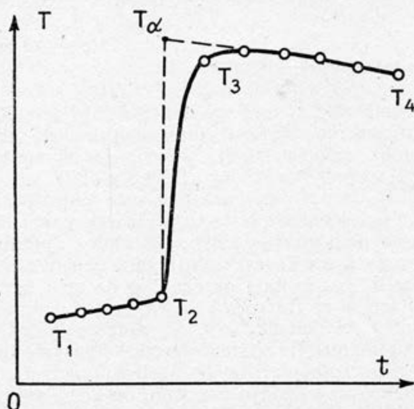


Fig. I.20. O curbă tipică temperatură—timp pentru combustie

HNO_3 (format din azotul din aer prezent în bombă) se află prin titrare cu soluție de 0,01 n NaOH. Cantitatea de fir nearsă se cântărește și prin diferență se află cantitatea de fir care a ars.

Creșterea de temperatură ΔT^{et} se află prin extrapolarea ultimei părți a graficului până la punctul T_α, citind apoi înălțimea $T_\alpha - T_2$. Această creștere de temperatură a ansamblului calorimetric se face pe seama căldurii degajate la arderea acidului benzoic, a firului de fier și la formarea HNO_3 în soluție și este egală cu:

$$Q_{ced} = n_{C_6H_5COOH} \cdot \Delta H_c(C_6H_5COOH) + n_{Fe} \cdot \Delta H_c(Fe) + n_{HNO_3} \times \times \Delta H_f(HNO_3) \qquad (I.97)$$

unde prin n s-a notat numărul de moli corespunzători, iar căldurile molare de combustie sunt: $\Delta H_c(C_6H_5COOH) = -3{,}227 \cdot 10^6$ J/mol; $\Delta H_c(Fe) = -3{,}719 \cdot 10^5$ J/mol și $\Delta H_f(HNO_3, \text{soluție}) = -5{,}768 \times \times 10^4$ J/mol.

Căldura absorbită de ansamblul calorimetric ($Q_{abs} = C \cdot \Delta T^{et}$) este egală, dar de semn contrar, cu căldura degajată în reacție, ceea ce permite calculul capacității calorice:

$$C = (3{,}227 \cdot 10^6 \cdot n_{C_6H_5COOH} + 3{,}719 \cdot 10^5 \cdot n_{Fe} + 5{,}768 \cdot 10^4 \cdot n_{HNO_3}) / \Delta T^{et} \qquad (I.98)$$

și se va exprima în J/grad.

Pentru determinarea experimentală a căldurii de combustie a naftalinei se va proceda, practic, exact ca la determinarea capacității calorice C, numai că, în loc de acid benzoic, se va utiliza naftalină, iar creșterea de temperatură înregistrată va fi egală cu ΔT. În acest caz căldura cedată prin combustie va fi egală cu:

$$Q'_{ced} = n_{C_{10}H_8} \cdot \Delta H_c(C_{10}H_8) + n'_{Fe} \cdot \Delta H_c(Fe) + n'_{HNO_3} \cdot \Delta H_f(HNO_3)$$

Căldura absorbită de ansamblul calorimetric cu capacitatea calorică C (determinată prin experiența anterioară) pentru a-și mări temperatura cu valoarea ΔT, va avea aceeași valoare, dar de semn contrar, adică:

$$Q'_{abs} = C \cdot \Delta T = -Q'_{ced}$$

Din ultimele ecuații rezultă că valoarea căldurii de combustie a naftalinei se poate calcula astfel:

$$\Delta H_c(C_{10}H_8) = \frac{-C \cdot \Delta T - n'_{Fe} \cdot \Delta H_c(Fe) - n'_{HNO_3} \cdot \Delta H_f(HNO_3)}{n_{C_{10}H_8}} \qquad (I.99)$$

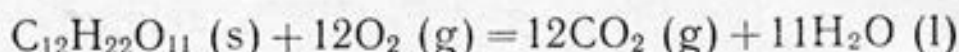
ceea ce presupune măsurarea experimentală a creșterii de temperatură produse de arderea unei cantități cunoscute de naftalină și, de asemenea, creșterea de temperatură produsă de o substanță etalon, în aceleași condiții experimentale. Cunoscând căldura de combustie a naftalinei, se poate calcula acum căldura sa de formare, utilizând ecuația (I.96), în care se cunosc căldurile de formare ale

celorlalți participanți la reacție: ΔH_f^0 (CO_2, g) = —3,963·10^5 J/mol, iar ΔH_f^0 (H_2O, l) = —2,859·10^5 J/mol.

Notă: Numărul de moli de HNO_3 format este foarte mic, încît, în mod obișnuit, contribuția acestui termen se neglijează.

Sugestii pentru alte lucrări

1. Determinarea căldurii de combustie se poate realiza pentru o gamă mare de substanțe, incluzând combustibili, alimente etc.
2. Utilizând metoda expusă în cazul naftalinei, se poate determina căldura de formare a zaharozei. În acest caz reacția de combustie:



$$C_{12}H_{22}O_{11}\ (s) + 12O_2\ (g) = 12CO_2\ (g) + 11H_2O\ (l)$$

nu este însoțită de o variație a numărului de moli de gaz și $\Delta H_c \equiv \equiv \Delta E_c$.

B. Efectul termic și concentrația. Titrarea termometrică și entalpică

B.1. ASPECTE CANTITATIVE ALE RELAȚIEI EFECT TERMIC—CONCENTRAȚIE

Să considerăm că reacția: $\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 = \nu_3 P_3$, în care componenții R_1 și R_2 reacționează pentru a forma produsul de reacție P_3, este totală și este însoțită de degajare (sau absorbție) de căldură care produce o creștere (sau scădere) de temperatură ΔT în vasul de reacție. Dacă ΔH_r corespunde consumării unui mol din reactantul R_1 care urmează să fie dozat, atunci cantitatea de căldură totală Q cedată (sau absorbită), corespunzătoare la cei n_1 moli reacționați, va fi:

$$Q = n_1 \cdot \Delta H_r \qquad \textbf{(I.100)}$$

și este egală cu cantitatea de căldură preluată (sau cedată) de către sistemul calorimetric în care are loc reacția. Aceasta din urmă este egală cu:

$$Q = C \cdot \Delta T = C\ (T - T_0) \qquad \textbf{(I.101)}$$

unde: C — capacitatea calorică a sistemului calorimetric; T_0 — temperatura inițială a sistemului calorimetric; T — temperatura sistemului calorimetric după reacționarea celor n_1 moli. Din relațiile de mai sus rezultă:

$$n_1 = C \cdot \Delta T / \Delta H_r = C\ (T - T_0) / \Delta H_r \qquad \textbf{(I.102)}$$

Dacă concentrația soluției titrantului (R_2) este mult mai mare decât concentrația soluției substanței ce trebuie dozată (R_1), atunci volumul de reactiv introdus în vasul de reacție este mic, în comparație cu volumul soluției din vas și capacitatea calorică a sistemului calorimetric este, practic, constantă. Efectul caloric ΔH_r poate fi admis, de asemenea, ca fiind constant, dacă variația temperaturii nu este prea mare. Ca urmare, ecuația (I.102) se poate scrie, după împărțire la volumul soluției V din vas, sub forma:

$$n_1/V = C \cdot \Delta T/\Delta H_r \cdot V = K \cdot \Delta T \qquad (I.103)$$

unde:

$$C/\Delta H_r \cdot V = K = \text{const} \qquad (I.104)$$

Deci concentrația molară a componentului de dozat $C_m = n_1/V$, se poate determina din variația de temperatură înregistrată:

$$C_m = K \cdot \Delta T \qquad (I.105)$$

Capacitatea calorică a sistemului calorimetric C se poate determina experimental, efectuând în calorimetrul dat analiza unei reacții pentru care se cunoaște valoarea ΔH_r (de exemplu reacția acid tare—bază tare). Dacă se obține valoarea capacității calorice C, iar pentru reacția de studiat este cunoscută valoarea ΔH_r, atunci, măsurând experimental valoarea ΔT, se calculează concentrația molară a substanței de dozat, utilizând ecuația (I.103). Corelația dintre variația de temperatură ΔT înregistrată experimental și concentrația molară a componentului de dozat C_m poate fi stabilită pe baza analizei soluției componentului dat la diferite concentrații cunoscute. Această tehnică de determinare a concentrației substanței de dozat din măsurători ale variației de temperatură ΔT, provocată de reacția care are loc între substanța de dozat și reactiv, este cunoscută sub denumirea de titrare entalpimetrică. De menționat că adăugarea reactivului R_2, se face deodată, cantitatea sa fiind aleasă în exces față de cantitatea stoechiometrică.

Pe de altă parte, reactivul R_2 poate fi adăugat treptat sau continuu peste soluția substanței de dozat R_1, astfel încât va avea loc o variație continuă sau în trepte a temperaturii sistemului până când R_2 este în exces, moment în care temperatura se va stabiliza. Această stabilizare marchează punctul final al reacției care corespunde consumării unei anumite cantități de reactiv R_2, din care se poate calcula valoarea concentrației substanței R_1. În acest caz tehnica folosită corespunde titrării termometrice, în care temperatura fluidului titrat este folosită pentru a determina punctul final al titrării. Relația (I.102) se poate scrie în acest caz sub forma:

$$T = T_0 + n_1 \cdot \Delta H_r/C \qquad (I.106)$$

Dacă temperatura inițială în vasul de reacție este T_0, pe măsură ce se adaugă reactivul R_2, temperatura T variază (crește sau scade), datorită consumării substanței de dozat R_1, adică a variației numărului de moli n_1. Aceasta corespunde adăugării unui număr cores-

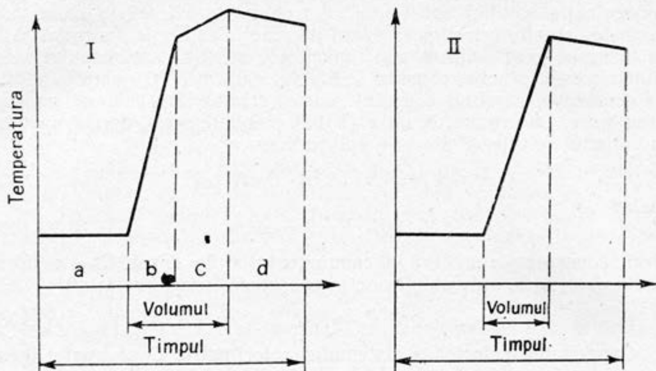


Fig. I.21. Formele idealizate ale curbelor de titrare termometrică (I) şi entalpică (II) în cazul unei reacţii exoterme: *a* — perioada iniţială fără adăugare de titrant; *b* — perioada de reacţie cu adăugare de titrant; *c* — perioada titrantului în exces, cu adăugare de titrant; *d* — perioada posttitrare, fără adăugare de titrant

punzător de moli n_2, respectiv a unui volum dat V_t de reactiv (titrant), adică ecuaţia (I.106) se poate reformula:

$$T = T_0 + k \cdot V_t \tag{I.107}$$

unde k este o valoare ce include constantele de transformare corespunzătoare. Deci pe măsură ce reactantul R_1 se consumă, adică volumul de titrant adăugat creşte, temperatura sistemului creşte (sau scade) până la atingerea punctului de echivalenţă.

In figura I.21 se prezintă forma idealizată a curbelor de titrare în cazul titrării termometrice şi entalpice pentru o reacţie exotermă. Prin adăugarea continuă sau în trepte a titrantului, temperatura creşte, obţinându-se o inflexiune netă a curbei de titrare între perioada de reacţie (*b*) şi perioada de titrare în exces (*c*), ce marchează punctul final al titrării în metoda titrării termometrice (I). In titrarea entalpică (II) cantitatea de titrant în exces trebuie să fie adăugată rapid, astfel încât să se obţină o variaţie bruscă a temperaturii, care să corespundă unui efect termic real. In determinările termometrice şi entalpice variaţia de temperatură ΔT trebuie să fie datorată doar reacţiei chimice considerate. Dar, alături de procesul chimic, intervin şi procese de diluare, care produc, de asemenea, o variaţie de temperatură ΔT_{dil}, astfel încât variaţia totală a temperaturii înregistrate este:

$$\Delta T_{total} = \Delta T + \Delta T_{dil} \tag{I.108}$$

Ca urmare, dependenţa concentraţiei de valoarea variaţiei de temperatură se scrie astfel:

$$C_m = K\,(\Delta T_{total} - \Delta T_{dil}) = K \cdot \Delta T_{total} - K \cdot \Delta T_{dil} \qquad (I.109)$$

Notând $K \cdot \Delta T_{dil} = B$, rezultă:

$$C_m = K \cdot \Delta T_{total} - B \qquad (I.110)$$

deci o dependenţă liniară a concentraţiei de variaţia totală a temperaturii ΔT_{total}, liniaritate care se păstrează atâta timp, cât modificarea temperaturii soluţiei de analizat, datorită diluării, rămâne constantă. Din ecuaţia (I.109) rezultă că:

$$\Delta T_{total} = (C_m/K) + \Delta T_{dil} \qquad (I.111)$$

astfel încât reprezentând grafic variaţia de temperatură ΔT_{total}, pentru soluţii de concentraţii cunoscute, în funcţie de concentraţie, se obţine dreapta de etalonare (figura I.22). Din extrapolarea acestei drepte pentru $C_m = 0$ se obţine valoarea ΔT_{dil}. Desigur că, în cazul în care valoarea căldurii de diluare este nulă, dreapta $\Delta T_{total} - C_m$ trece prin origine. Căldurile de diluare pot fi compensate pe cale chimică sau prin tehnica de măsurare. Astfel, o metodă des utilizată este compensarea căldurii de diluţie prin metoda diferenţei, care constă în adăugarea de reactiv, atât la soluţia probei de analizat, cât şi la proba «oarbă», cu o compoziţie identică cu a soluţiei probei de studiat, exceptând însă componentul ce urmează să fie determinat.

Titrarea entalpică constă în adăugarea bruscă la soluţia de analizat a unei cantităţi de reactant în exces şi măsurarea variaţiei de temperatură care însoţeşte reacţia reactivului cu componentul de analizat. Dacă se trasează un grafic de calibrare cu ajutorul unor soluţii de concentraţii cunoscute, atunci, după adăugarea reactantului în soluţia de concentraţie necunoscută şi măsurarea variaţiei de temperatură a acestei soluţii, din graficul de calibrare, se poate determina concentraţia componentului studiat. Esenţa metodei en-

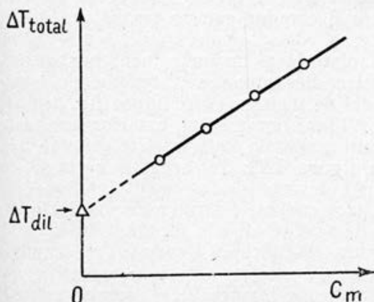


Fig. I.22. Grafic de etalonare variaţie de temperatură—concentraţie

talpimetrice de determinare a concentrației constă deci în măsurarea variației de temperatură ΔT (sau a unor mărimi proporționale cu aceasta), provocată de o reacție termică dintre substanța de analizat și reactiv, acesta fiind ales în așa fel încât reacția să decurgă într-un singur sens și să fie însoțită de un efect termic suficient de mare. Pentru analiza entalpică pot fi utilizate reacții cu formare de complecși, reacții redox, reacții cu formare de precipitat, reacții de hidratare, procese de chemosorbție, precum și reacții de adiție, polimerizare etc.

În general, ecuația de dependență a concentrației componentului studiat de variația de temperatură a soluției test este de formă polinomială:

$$C_m = A_2 \cdot x^2 + A_1 \cdot x + A_0 \qquad (I.112)$$

unde cu x s-a notat variația de temperatură ΔT sau orice altă mărime care variază proporțional cu ΔT. Ecuația (I.112) este valabilă într-un anumit domeniu de concentrație. În majoritatea cazurilor însă valoarea coeficientului de regresie de ordinul II, A_2 este foarte mică și, practic, $A_2 = 0$. Ca urmare, ecuația (I.112) se scrie simplu:

$$C_m = A_1 \cdot x + A_0 \qquad (I.113)$$

În condițiile actuale de dezvoltare a electronicii, variația de temperatură poate fi măsurată exact cu termometre electrice, iar utilizarea calculatoarelor dă posibilitatea automatizării complete a măsurătorilor și a aprecierii rezultatelor.

B.2. APARATURA UTILIZATĂ PENTRU TITRAREA TERMOMETRICĂ ȘI ENTALPICĂ

Precizia măsurătorilor în titrarea termometrică și entalpică este dependentă de exactitatea măsurării temperaturii și a variației de temperatură, precum și a evaluării prin calcul a datelor obținute în timpul măsurătorii. Titrarea termometrică se poate face utilizând un calorimetru adiabatic obișnuit (vezi figura I.4), reactivul adăugându-se dintr-o fiolă ca cea prezentată în figura I.5. Senzorul de temperatură poate fi un termometru Beckmann sau un termistor. Pentru titrarea entalpică se pot utiliza, de asemenea, un calorimetru adiabatic obișnuit (cu pereți izolatori) și un instrument pentru măsurarea valorii ΔT (termometru Beckmann sau termistor), reactantul fiind introdus într-o pipetă de imersie (vezi figura I.5, *c* și *d*). Compensarea schimbului de căldură cu mediul exterior se poate face însă mai bine, dacă se utilizează un calorimetru adiabatic cu manta izotermă, prezentat în figura I.23. În această variantă se introduce o cantitate din soluția de analizat în vasul interior *4* și aceeași cantitate în mantaua izotermă *1*. Se introduc o pipetă de imersie 2 cu reactiv în vasul de reacție și altă pipetă *3* în lichidul din mantaua *1*. După realizarea echilibrului termic al sistemului, se adaugă reactiv, atât în vasul de reacție, cât și în manta și, ca urmare, se produce aceeași variație de temperatură, ceea ce asigură

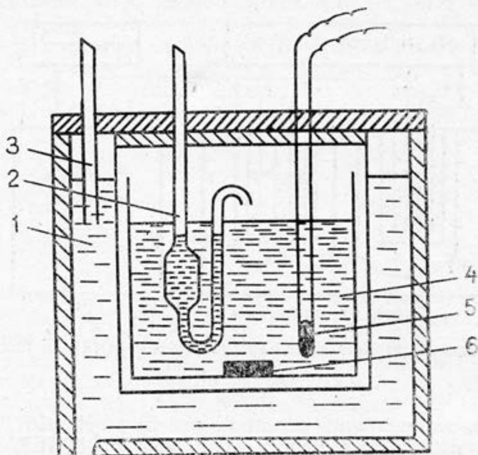


Fig. I.23. Calorimetru adiabatic cu manta izotermă: *1* — manta izotermă; *2* — pipetă de imersie (cu reactiv); *3* — pipetă cu reactiv; *4* — vas cu soluție de analizat; *5* — termistor (sau termometru Beckmann); *6* — agitator magnetic

ca schimbul de căldură al vasului de reacție cu mediul exterior să fie, practic, egal cu zero. Variația de temperatură măsurată ΔT va fi proporțională cu cantitatea de substanță din soluția de analizat.

Dacă determinările experimentale se fac cu calorimetre diferențiale cu funcționare manuală sau cu control automat și asistate de calculator, precizia determinărilor termometrice crește mult. Din acest gen de aparate amintim seria instrumentelor DITHERMANAL, produse de firma VASKUT și exportate prin METRIMPEX — Budapesta. Sistemul DITHERMANAL este prevăzut cu analizori termometrici de precizie, utilizează principiul măsurării diferențiale a temperaturii și operează manual sau automat. Variația de temperatură a soluției probei de analizat este măsurată în funcție de temperatura unei soluții de referință, menținută la o temperatură constantă. Cele două celule (de măsură și de referință) sunt conectate în opoziție într-o punte de măsură și astfel pot fi reduse la minimum variațiile de temperatură ce intervin prin schimb de căldură cu mediul exterior și prin agitare. Măsurarea temperaturii se realizează cu termistoare, etalonate pe domeniul de temperatură de 23±3°C, care sunt cuplate la o punte de măsură. Diferența de voltaj care apare la terminalul punții este proporțională cu variația de temperatură și este monitorizată pe un voltmetru digital. Adăugarea reactivului din pipeta specială, imersată în vasul de reacție,

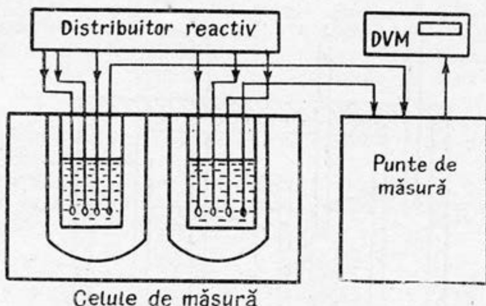


Fig. I.24. Schema de principiu a unui aparat DITHERMANAL cu funcţionare manuală

se face prin suflarea unui curent de aer în pipetă. În figura I.24 se prezintă schema de principiu a unui aparat DITHERMANAL cu funcţionare manuală.

Variantele noi ale aparatului DITHERMANAL sunt prevăzute cu o unitate automată de comandă şi de evaluare, când corectarea erorilor cauzate de schimbul de căldură cu mediul se face cu ajutorul calculatorului, pe baza unui program adecvat. Calcularea rezultatului se face prin intermediul unei tehnici digitale şi este prezentat direct pe ecranul monitorului, putând fi înregistrat şi pe o imprimantă conectată la sistem. În figura I.25 este prezentată schema de principiu a unor aparate automate DITHERMANAL OD 503/35 care conţine o parte de măsurare a variaţiei de temperatură şi o parte de control şi evaluare.

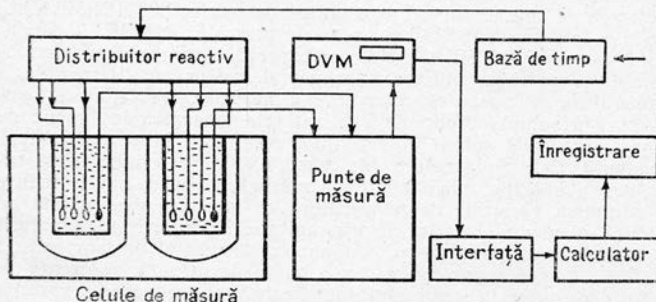


Fig. I.25. Schema de principiu a unui instrument DITHERMANAL cu unitate automată de comandă şi evaluare

De menţionat că aparatul DITHERMANAL poate fi utilizat şi pentru determinarea unor efecte termice ale unor procese de amestecare, după o etalonare prealabilă, în vederea evaluării capacităţii calorice a sistemului. De asemenea, utilizând anexa CALORIMAT, se poate adapta sistemul de evaluare al instrumentului şi pentru analiza datelor furnizate de combustia unei substanţe în bomba calorimetrică.

Lucrarea 9

Titrarea termometrică a HCl cu NaOH

Scopul lucrării este determinarea concentraţiei HCl cu NaOH, metodă ce se poate folosi pentru orice pereche acid tare—bază tare. Metoda are la bază creşterea marcantă de temperatură, care însoţeşte reacţia dintre HCl şi NaOH, datorită efectului caloric puternic exoterm $\Delta H_r = -57{,}4$ kJ/mol apă formată. Căldura degajată la adăugarea treptată a NaOH, de concentraţie cunoscută, la soluţia de HCl, de concentraţie ce urmează să fie determinată, produce o creştere de temperatură a soluţiei. Urmărind creşterea temperaturii soluţiei de acid clorhidric, pe măsura adăugării unui volum V_t de hidroxid de sodiu, conform ecuaţiei (I.107), se poate deduce volumul de echivalenţă V_e, din care se poate calcula concentraţia HCl în soluţia studiată (figura I.26).

Experimental, reacţia de titrare termometrică se realizează într-un calorimetru adiabatic obişnuit, cu adăugarea reactivului dintr-o biuretă, termostatată la temperatura soluţiei din vasul calorimetric. Variaţia valorii temperaturii din vasul de reacţie se poate urmări cu un termometru Beckmann sau cu un termistor, montat într-o punte Wheatstone, alimentată în curent continuu, stabilizat (cca 5V).

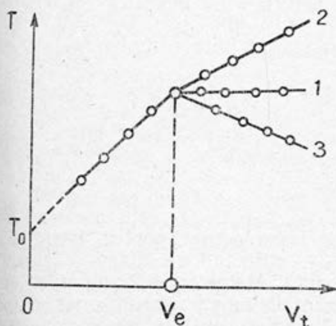


Fig. I.26. Curba de titrare termometrică pentru reacţia acid tare—bază tare: *1* — forma idealizată; *2* — în prezenţa unui efect termic datorat diluării NaOH; *3* — în prezenţa schimbului de căldură cu mediul exterior

În vasul calorimetric se introduce un volum V_x din soluţia de HCl, a cărei concentraţie C_x trebuie determinată, se asamblează calorimetrul şi se porneşte agitarea, aşteptând un timp de cca cinci minute realizarea echilibrului termic al sistemului; în acest moment se notează temperatura T_0 a sistemului. Se adaugă NAOH (cca 1 cm³) din biureta termostatată şi se aşteaptă cca un minut până se reechilibrează termic sistemul, când se citeşte o valoare mai mare a temperaturii T. Se continuă operaţia de adăugare a NaOH până ce temperatura din vasul de reacţie începe să se stabilizeze la o valoare constantă, ceea ce ar corespunde dependenţei de tipul *1*, prezentată în figura I.26. În cazurile *2* şi *3* din figura I.26, se continuă adăugarea lui NaOH până când temperatura variază liniar. Dacă se utilizează un termistor ca sensor de temperatură, se procedează la echilibrarea punţii Wheatstone, înainte de adăugarea titrantului, când se citeşte o diviziune φ_0 pe aparatul de măsură care funcţionează ca instrument de «zero». După fiecare adăugare de NaOH rezistenţa termistorului va varia, datorită creşterii de temperatură şi, ca urmare, puntea se dezechilibrează, instrumentul de măsură indicând diviziunea φ, proporţională cu valoarea temperaturii: $T : \varphi = a \cdot T$. Ecuaţia (I.107) se poate scrie deci sub forma:

$$\varphi = \varphi_0 + k \cdot V_t \qquad (I.114)$$

şi curba de titrare se reprezintă în coordonate $\varphi - V_t$. Calcularea concentraţiei acidului clorhidric C_x se face cunoscând valoarea volumului de NaOH, V_e, obţinută din reprezentarea $T - V_t$ sau $\varphi - V_t$, necesar pentru neutralizarea acidului din soluţia analizată, al cărui volum este V_x. Deci:

$$C_x = V_e \cdot C_t / V_x \qquad (I.115)$$

unde C_x este concentraţia NaOH. Se înţelege că V_x şi V_e, respectiv C_x şi C_t, se exprimă în aceleaşi unităţi (de exemplu volumul în litri şi concentraţia în mol/l).

Observaţie: Volumul de titrant adăugat trebuie să fie mult mai mic decât al soluţiei de analizat, pentru a nu modifica capacitatea calorică a sistemului.

Lucrarea 10

Titrarea termometrică a $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ cu $K_2Cr_2O_7$

Reacţia dintre $(NH_4)_2$ $Fe(SO_4)_2$ şi $K_2Cr_2O_7$ este exotermă şi permite utilizarea metodei titrării termometrice pentru determinarea concentraţiei $(NH_4)_2$ $Fe(SO_4)_2$, utilizând ca titrant o soluţie de $K_2Cr_2O_7$ de concentraţie cunoscută. Metodica determinărilor experimentale şi calculele sunt prezentate în paragraful anterior, referitor la sistemul HCl—NaOH. În acest caz este necesar ca am-

bele soluţii (soluţia de $K_2Cr_2O_7$ şi soluţia de $(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2$) să aibă aceeaşi cantitate de H_2SO_4, deoarece, în caz contrar, căldura care apare la diluarea acidului sulfuric poate masca într-o oarecare măsură sfârşitul reacţiei.

Lucrarea 11

Titrarea termometrică a Zn^{2+} cu tartrat disodic

La titrarea ionilor de Zn^{2+} cu tartrat disodic se obţine o creştere a temperaturii, această creştere având loc însă în două etape distincte, corespunzătoare formării combinaţiilor complexe corespunzătoare.

Lucrarea 12

Analiza unui amestec de Ca^{2+} şi Mg^{2+} prin titrare termometrică

Metóda titrării termometrice se poate aplica şi la analiza unui amestec de componenţi, prin titrare cu acelaşi reactant, cu condiţia ca valorile căldurilor de reacţie corespunzătoare să fie de semn contrar. Astfel un amestec de Ca^{2+} şi Mg^{2+} poate fi titrat termometric cu Complexon III, întrucât reacţia de complexare pentru calciu este exotermă, iar cea pentru magneziu — endotermă.

Lucrarea 13

Determinarea concentraţiei ionilor Cr(VI) prin titrare entalpică (calorimetrică)

Scopul lucrării este determinarea cromului din soluţii de $K_2Cr_2O_7$ care conţin ioni Cr (VI), prin titrare cu hidroxilamină acidulată cu HCl, când ionii Cr (VI) se reduc la ioni Cr (III). Reacţia redox este însoţită de o degajare importantă de căldură astfel încât, măsurând ΔT, se poate determina concentraţia ionului de crom, după o etalonare prealabilă cu probe de concentraţii cunoscute. Măsurătorile se pot face utilizând aparatura descrisă în paragraful I.2.9, metodica de lucru fiind expusă mai jos pentru fiecare tip de aparat utilizat.

1. Calorimetrul adiabatic obişnuit (cu izolare termică). Se prepară 8—9 soluţii de $K_2Cr_2O_7$ de concentraţii cunoscute, în domeniul 0,01—2 M. Se iau 190 ml soluţie care se acidulează cu 10 ml solu-

ție de HCl (obținută din HCl cu $d=1,19$ g/cm^3, diluat cu apă în raportul 1 : 1) și se introduc cei 200 ml în vasul de reacție. În fiola de imersie se introduc 10 ml hidroxilamină acidulată cu HCl. Se asamblează calorimetrul, se pornește agitarea soluției și, după realizarea echilibrului termic al sistemului, se «suflă» hidroxilamina din fiolă peste soluția din vas, când are loc o creștere de temperatură ΔT. Se repetă determinările pentru toate soluțiile de concentrație cunoscută, astfel încât se poate construi graficul de etalonare $\Delta T - C_m$.

Efectuând apoi același gen de determinare pentru o soluție de bicromat de potasiu de concentrație necunoscută, din valoarea ΔT măsurată în acest caz, se va citi mărimea concentrației corespunzătoare, din graficul de etalonare.

2. **Calorimetrul adiabatic cu manta izotermă (vezi figura I.23).** În acest caz, paralel cu reacția studiată, se adaugă reactiv și în mantaua exterioară, operație prin care în manta se menține o aceeași temperatură ca în vasul de reacție și deci se asigură adiabaticitatea sistemului.

3. **Calorimetrul DITHERMANAL cu funcționare manuală (figura I.24).** De data aceasta se aplică principiul măsurării diferențiale a temperaturii, utilizându-se soluția de analizat și o soluție de referință. Soluția de referință se prepară în aceleași condiții ca proba de studiat, dar nu conține componentul ce trebuie determinat. În celula din stânga se introduce deci soluția de analizat, iar în celula din dreapta soluția de referință, amândouă fiind la aceeași temperatură (23°C). Cele două celule sunt montate în opoziție în puntea de măsură. După realizarea echilibrului termic, se adaugă reactivul din pipeta de imersie (prin suflarea automată a unei cantități controlate de aer); temperatura crește în vasul de reacție, iar valoarea ΔT se traduce printr-o diferență de voltaj ΔE, proporțională cu variația de temperatură: $\Delta T = k \cdot \Delta E$. Variația de voltaj ΔE, este monitorizată prin intermediul unui voltmetru digital (DVM) și se citește pe ecranul corespunzător. Desfășurarea determinărilor și interpretarea rezultatelor se fac ca la punctul 1, numai că se lucrează cu ΔE în loc de ΔT.

4. **Calorimetrul DITHERMANAL cu funcționare automată (figura I.25).** Aparatele DITHERMANAL moderne sunt prevăzute cu o unitate automată de comandă și evaluare astfel încât pe baza unui program corespunzător, calculatorul permite desfășurarea operațiilor de adăugare a reactivului, măsurarea valorii ΔT și corectarea ei, precum și estimarea rezultatelor analizei. Pentru măsurarea automată a concentrației unui component (în cazul dat Cr (VI)) este necesar să se cunoască ecuația graficului de calibrare (ecuații de gradul I sau II, prezentate în paragraful I.2.9) și care se poate scrie în forma: $y = A_1 \cdot x + A_0$ sau $y = A_2 \cdot x^2 + A_1 \cdot x + A_0$, dacă $y = C_m$ (concentrația), iar x reprezintă valoarea ΔT (sau ΔE). Cunoscând coeficienții A_0, A_1 și A_2, calculatorul poate programa astfel rezultatele încât să se obțină nemijlocit unități de concentrație.

Este deci necesar ca, mai întâi, să se traseze graficul de calibrare, utilizând soluții de $K_2Cr_2O_7$ de concentrații cunoscute. Pentru aceasta se prepară o soluție de $K_2Cr_2O_7$ în apă, de concentrație 0,01 molar, din care se măsoară următoarele volume: 1,2; 5; 10; 20; 50; 100 și 150 cm^3. Se adaugă la fiecare dintre aceste volume 10 cm^3 soluție de HCl (obținută din soluție de HCl cu $d=1,19$ g/cm^3 diluată la dublu cu apă) și se aduce până la un volum de 200 cm^3 prin adăugare de apă distilată. Se pregătește, de asemenea, o probă de referință care nu conține $K_2Cr_2O_7$, ci numai HCl și apă. Concentrațiile soluțiilor de bicromat de potasiu preparate au următoarele concentrații (g/1000 cm^3): 0,015; 0,029; 0,073; 0,147; 0,294; 0,735; 1,471 și, respectiv, 2,206.

Se fixează temperatura inițială a soluțiilor (23°C) și se pune prima soluție în celula de măsură din stânga. Se imersează în această soluție pipeta care conține 10 cm^3 hidroxilamină acidulată cu HCl și se prinde în capacul celulei. În celula de măsură din dreapta se introduce soluția de referință. Se introduce în memoria calculatorului programul de lucru ce urmează să fie utilizat (de exemplu PROGRAM NORMAL) și apoi se introduc datele necesare în program sub forma întrebare—răspuns. Programul de bază conține întrebări la care trebuie să se răspundă pentru a fi posibil să se facă determinarea. Astfel, trebuie să indicăm câți componenți vrem să determinăm (în cazul dat un component), care sunt acești componenți (în cazul dat simbolul cromului), care să fie valoarea timpului de egalizare a temperaturii (de exemplu 60 s). După terminarea determinării corespunzătoare primei soluții, calculatorul determină variația de voltaj ΔE corectată, care este proporțională cu valoarea ΔT corectată. Se repetă determinările înregistrându-se valorile ΔE corespunzătoare celorlalte soluții de $K_2Cr_2O_7$. În tabelul I.4. se dau valorile ΔE pentru diferite soluții studiate.

Folosind datele din tabelul I.4, cu ajutorul calculatorului care conține programul pentru determinarea coeficienților de regresie, se pot calcula valorile A_0, A_1 și A_2, corespunzătoare graficului de calibrare. Pentru aceasta, în memoria calculatorului se înregistrează perechile de date $\Delta E—C_m$ și se dă comanda pentru calcularea valorii A_0, apoi a valorilor A_1 și A_2. Se efectuează determinarea cu o probă de $K_2Cr_2O_7$ de concentrație necunoscută, procedând similar ca pentru soluțiile de concentrații, cunoscute, când calculatorul înregistrează valoarea ΔE corespunzătoare. Pe baza graficului de etalonare (coeficienții de regresie fiind cunoscuți) se poate da comanda de evaluare și tipărire a valorii concentrației probei de studiat.

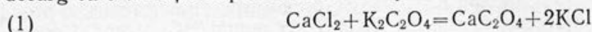
Tabelul I.4. Date pentru graficul de etalonare la determinarea Cr(VI)

Concentrația $K_2Cr_2O_7$, g/1000 cm^3	ΔE corectat
2,206	5839
1,471	3899
0,735	1962
0,294	779
0,147	388
0,073	185
0,029	81
0,015	40
0,000	4

Lucrarea 14

Determinarea conţinutului de calciu prin titrare entalpică

Pentru determinarea ionului Ca^{2+} se pot folosi reacţiile care decurg cu o variaţie importantă de entalpie cum ar fi:



(1) $$CaCl_2 + K_2C_2O_4 = CaC_2O_4 + 2KCl$$



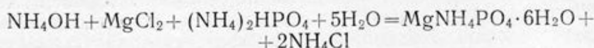
(2) $$CaCl_2 + 2KF = CaF_2 + 2KCl$$

precum şi reacţia dintre Ca^{2+} şi EDTA, în mediu analitic de pH corespunzător.

Lucrarea 15

Determinarea conţinutului de magneziu prin titrare entalpică

Reactivul utilizat în titrarea entalpică a Mg^{2+} este Na_2HPO_4 când, în mediu analitic ales adecvat, are loc reacţia:



$$NH_4OH + MgCl_2 + (NH_4)_2HPO_4 + 5H_2O = MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O + 2NH_4Cl$$

Influenţa negativă a Ca^{2+} se poate elimina, dacă se precipită, în prealabil, calciul ca oxalat, CaC_2O_4.

C. Metode termic-dinamice.
Analiza termică diferenţială (DTA)
şi calorimetria diferenţială
cu compensarea puterii calorice (DSC)

Aceste metode se referă la studiul unor procese de neechilibru şi permit determinări cantitative de călduri de transformare de fază, călduri specifice, călduri de reacţie, precum şi determinarea temperaturii de tranziţie vitroasă (sticloasă) a polimerilor (T_g). Datele experimentale permit, în unele cazuri, obţinerea de informaţii noi privind relaţiile dintre structura moleculară şi proprietăţile termodinamice.

C.1. PRINCIPII ŞI APARATURĂ

C.1.1. Analiza termică diferenţială (DTA)

Analiza termică diferenţială (DTA) este o tehnică folosită pentru detectarea efectelor termice care însoţesc transformările fizice sau chimice ce au loc într-o substanţă, atunci când temperatura sa este variată printr-o regiune de tranziţie sau reacţie, cu ajuto-

rul unei încălziri sau răciri programate. DTA sau spectrometria termică măsoară variaţia de energie termică care are loc în substanţă în funcţie de temperatură. Experimental, proba este încălzită în paralel cu un material inert (de referinţă), la o viteză de încălzire constantă, iar diferenţa de temperatură este înregistrată în funcţie de temperatură. In determinările DTA temperatura blocului de încălzire este programată să crească liniar cu timpul. Materialul de referinţă este inert din punct de vedere termic pe domeniul dat de temperatură.

Transformările studiate prin DTA pot fi: a) transformări de ordinul I, caracterizate printr-o variaţie bruscă a derivatelor de ordinul I ale energiei Gibbs (adică volumul, entropia, entalpia):

$$(\partial \Delta G/\partial P)_T = \Delta V \neq 0;\ (\partial \Delta G/\partial T)_P = -\Delta S \neq 0;$$
$$[\partial(\Delta G/T)\partial T]_P = -\frac{\Delta H}{T^2} \neq 0$$

şi care pot fi exoterme şi endoterme şi b) transformări de ordinul II, pentru care variaţiile derivatelor de ordinul I ale energiei Gibbs sunt nule ($\Delta V=0$; $\Delta H=0$; $\Delta S=0$), dar variază în salt derivatele de ordinul II ale energiei Gibbs:

$$(\partial^2 \Delta G/\partial T^2)_P = -\Delta C_P/T \neq 0$$
$$(\partial^2 \Delta G/\partial P^2)_T = (\partial \Delta V/\partial P)_T = -\Delta\beta \cdot V \neq 0$$
$$(\partial^2 \Delta G/\partial P \cdot \partial T) = (\partial \Delta V/\partial T)_P = \Delta\alpha/V \neq 0 \qquad (I.116)$$

unde: α — coeficientul de dilatare termică izobară; β — coeficientul de compresibilitate izotermă. Variaţiile acestor mărimi sunt prezentate schematic în tabelul I.5.

Tabelul I.5. Transformări evidenţiate prin DTA

	Tranziţii de ordinul I		Tranziţii de ordinul II
	Endoterm	Exoterm	
Entalpia			
Capacitatea calorică			
Variaţia de temperatură			

Temperatura →

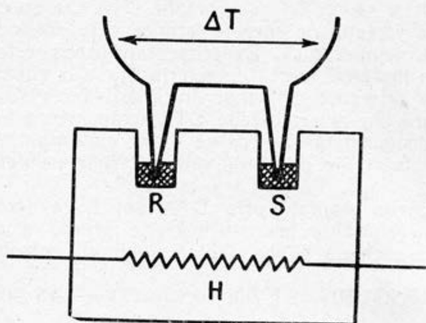


Fig. I.27. Schița celulei DTA

Linia orizonatlă din spectrul termic semnifică echilibrul termic între referință și probă, apoi, o dată cu creșterea programată a temperaturii, dacă în probă are loc un proces endoterm, temperatura probei rămâne în urma temperaturii referinței, în timp ce în prezența unui proces exoterm, temperatura probei o depășește pe cea a referinței. Principiul unei celule DTA este ilustrat schematic în figura I.27. Celula include proba S și un material de referință R introduse într-o cameră conținând elementul încălzitor H. Termocuplurile, plasate în centrul probei și referinței, măsoară temperatura lor și diferența de temperatură dintre ele. Această diferență de temperatură depinde de densitate, conductibilitatea termică, căldura specifică și difuzia termică a probei și referinței.

In figura I.28. se prezintă spectrul termic al unei substanțe, care, la încălzirea sa pe domeniul dat de temperatură, suferă o serie de transformări exoterme și endoterme. La o temperatură egală cu T_g proba suferă o tranziție vitroasă, când, datorită capacității sale calorice mai mari, absoarbe mai multă căldură și, drept consecință, temperatura sa rămâne în urma referinței, fenomenul fiind înregistrat ca având efect endoterm. Dacă proba cristalizează la încălzire, atunci procesul este însoțit de degajarea unei cantități de căldură — căldura de cristalizare —, temperatura probei crește și termograma prezintă un pic exoterm la T_{crist} — temperatura la care viteza de cristalizare este maximă. La încălzirea ulterioară a probei cristalele se topesc, se absoarbe căldură și apare un pic endoterm la T_{top}, definit ca temperatura la care viteza de topire este maximă. La temperaturi mai mari pot avea loc în probă și alte transformări: oxidarea (la T_{oxid}), care este un proces exoterm, în timp ce descompunerea este endotermă (T_{degr}).

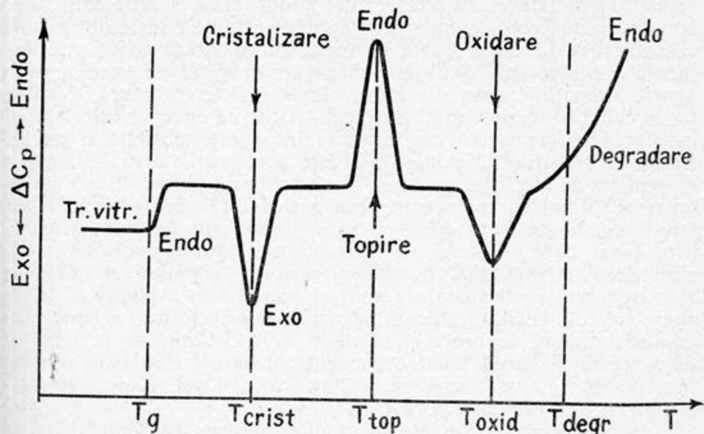


Fig. I.28. Spectrul termic DTA

C.1.2. Calorimetria diferențială cu compensarea puterii calorice (DSC)

Deosebirea esențială între DTA și calorimetria diferențială cu compensarea puterii calorice (în engleză Diferential Scanning Calorimetry — DSC) constă în sistemul de încălzire și modul de operare a instrumentului. În metoda DSC proba și referința sunt încălzite separat (figura (I.29), iar energia termică este ajustată continuu, în funcție de efectele termice din probă, în așa fel încât proba și referința să se mențină la aceeași temperatură. Diferența de energie termică necesară pentru a menține această condiție este în-

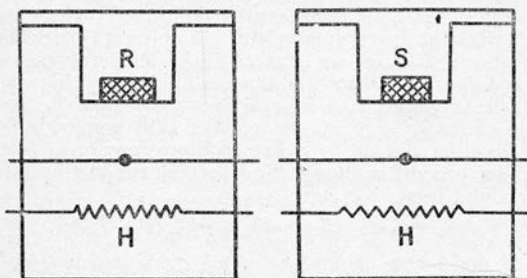


Fig. I.29. Schema celulei DSC

registrată în funcţie de temperatura programată a sistemului. Deci temperaturile probei şi referinţei sunt menţinute constante, în timp ce se realizează un program de încălzire cu viteză constantă. Aria picului din spectrul DSC este o măsură a energiei electrice necesare pentru a menţine proba şi referinţa la aceeaşi temperatură. Constanta de calibrare care leagă aria picului DSC de energia calorică este constantă şi cunoscută exact, astfel încât este posibilă o analiză riguros cantitativă. Metoda DSC este preferabilă metodei DTA la determinarea efectelor termice, fiind calibrată direct în valori ale energiei. Simultan cu înregistrarea curbei DTA, unele aparate permit înregistrarea şi a altor curbe şi anume: curba termogravimetrică (TG), care se referă la scăderea masei probei; curba termogravimetrică derivată (DTG); curba variaţiei temperaturii (T), iar aparatele mai perfecţionate permit şi punerea în evidenţă a produşilor volatili (EGD), precum şi analiza cantitativă a produşilor volatili rezultaţi în procesul studiat (EGA). Cuplarea mai multor tehnici trebuie făcută însă cu prudenţă, deoarece condiţiile care pot favoriza mărimea preciziei uneia dintre tehnici pot conduce la reducerea preciziei celeilalte tehnici.

Dintre aparatele utilizate în studiul comportării unui sistem la încălzire programată, amintim doar pe cele mai întâlnite în dotarea laboratoarelor fizico-chimice: derivatograful M. O. M. — Budapesta; termoanalizorul METTLER — Elveţia; termoanalizorul Perkin-Elmer — S.U.A.; termoanalizorul Du Pont — S.U.A. Aparatele moderne sunt automatizate, fiind controlate de calculator (termoanalizoarele Du Pont DSC-2900 şi TGA-2910).

C.2. INTERPRETAREA CURBELOR TERMICE. CALCULUL EFECTELOR TERMICE

Interpretarea calitativă a curbelor termice permit ca, din valoarea ΔT, să se stabilească dacă procesul este endoterm sau exoterm şi să se determine temperatura caracteristică procesului dat, valoare ce corespunde vârfului picului înregistrat. Tratarea cantitativă presupune evaluarea efectelor termice care însoţesc procesele energetice studiate, ceea ce impune analiza bilanţului energetic corespunzător. Materialul inert (materialul de referinţă) de masă m_{in} şi căldură specifică c_{in} se va încălzi de la temperatura $T_{in,1}$ la temperatura $T_{in,2}$, prin absorbţia unei cantităţi de căldură corespunzătoare, de la cuptorul ce se află la temperatura T_c. Această cantitate de căldură, furnizată de cuptor, prin conducţie termică, va depinde de diferenţa de temperatură dintre cuptor şi referinţă, coeficientul de proporţionalitate fiind tocmai conductibilitatea termică a materialului inert, k_{in}. Deci:

$$m_{in} \cdot c_{in} \left(T_{in,2} - T_{in,1}\right) = k_{in} \left(T_c - T_{in}\right) \qquad (I.117)$$

Proba de masă m_{pr}, căldură specifică c_{pr} şi conductibilitate termică k_{pr}, este încălzită în acelaşi cuptor, de la temperatura $T_{pr,1}$ la temperatura $T_{pr,2}$. Cum în probă are loc un proces energetic şi deci se

va absorbi (sau degaja) în unitatea de timp o cantitate de energie calorică, dH/dt, atunci bilanţul termic va fi:

$$m_{pr}\,(dH/dt)+k_{pr}\,(T_c-T_{pr})=m_{pr}\cdot c_{pr}\,(T_{pr,2}-T_{pr,1}) \qquad (I.118)$$

Dacă se iau cantităţi de probă şi de material de referinţă, practic, egale şi se consideră că valorile căldurilor specifice ale probei şi referinţei sunt egale, atunci şi valorile $(T_{in,2}-T_{in,1})$ şi $(T_{pr,2}-T_{pr,1})$ sunt egale şi deci ecuaţia (I.118) se poate rescrie astfel, ţinând seama de relaţia (I.117):

$$m_{pr}\,(dH/dt)=k_{in}\,(T_c-T_{in})-k_{pr}\,(T_c-T_{pr}) \qquad (I.119)$$

Admiţând că valorile conductibilităţilor termice ale probei şi referinţei sunt egale, rezultă:

$$m_{pr}\,(dH/dt)=k\,(T_{pr}-T_{in})=k\cdot\Delta T \qquad (I.120)$$

Valoarea ΔT este tocmai semnalul înregistrat în determinările DTA. Această valoare variază cu timpul de desfăşurare a procesului (timpul de încălzire), astfel încât, integrând ecuaţia (I.120) în intervalul de timp $t_1 \div t_2$, rezultă:

$$m_{pr}\int_{t_1}^{t_2}(dH/dt)\,dt=k\int_{t_1}^{t_2}\Delta T\cdot dt \qquad (I.121)$$

sau:

$$m_{pr}\cdot\Delta H=k\int_{t_1}^{t_2}\Delta T\cdot dt \qquad (I.122)$$

ΔH fiind variaţia de entalpie în procesul dat, corespunzătoare unităţii de masă. Integrala din ecuaţia (I.122) reprezintă aria A a picului înregistrat în coordonatele ΔT—t, între valorile de timp t_1 şi t_2, respectiv temperaturile T_1 şi T_2 (ce corespund începutului vârfului DTA şi terminării acestuia):

$$A=\int_{t_1}^{t_2}\Delta T\cdot dt \qquad (I.123)$$

şi poate fi obţinută prin metode cunoscute (planimetrare, cântărire, asimilare cu suprafaţa unui triunghi sau utilizând metoda ordonatei medii sau metoda trapezelor). Deci pentru determinarea căldurilor de transformare ΔH în procesul studiat (sau a masei m în cazul cunoaşterii valorii ΔH), se admite, în general, o proporţionalitate directă între cantitatea de căldură ce însoţeşte procesul dat şi suprafaţa picului corespunzător:

$$Q=m_{pr}\cdot\Delta H=k\cdot A \qquad (I.124)$$

În determinările DSC semnalul înregistrat este chiar cantitatea de energie ce trebuie furnizată probei (sau preluată de la probă) pentru a menţine proba şi referinţa la aceeaşi temperatură. Sem-

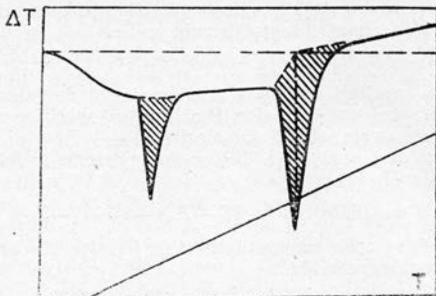


Fig. I.30. Termogramă ilustrând căile de selectare a liniei de bază

nalul înregistrat prin DSC va avea sensul invers celui înregistrat prin DTA, iar suprafaţa de sub curbă este o măsură directă a variaţiei de entalpie în procesul studiat şi prin aceasta măsurătorile DSC sunt mult mai adecvate pentru determinarea efectelor termice.

Interpretarea cantitativă a curbelor DTA şi DSC se bazează deci pe principiul că, din punct de vedere termodinamic, cantitatea de căldură *Q*, absorbită sau degajată de o substanţă, este egală cu variaţia de entalpie ΔH care însoţeşte procesul energetic studiat, astfel încât este posibilă calcularea valorii efectului termic din suprafaţa picului înregistrat. Pentru evaluarea efectelor termice este necesară cunoaşterea factorului operaţional *k*, ceea ce se poate realiza prin etalonarea suprafeţei DTA, procedând la calibrarea metodei cu substanţe etalon, care suferă transformare energetică în acelaşi domeniu de temperatură ca proba de studiat şi pentru care se cunoaşte căldura care însoţeşte procesul energetic dat.

O problemă importantă în evaluarea suprafeţei picului este interpolarea corectă a liniei de bază. În figura I.30 este ilustrată o tehnică de alegere a limitelor picurilor pentru calcularea corectă a ariilor picurilor. Tabelul I.6 prezintă câteva substanţe etalon recomandate pentru calibrarea ariilor DTA şi DSC.

Pentru relevarea tranziţiilor de ordinul II este necesară o sensibilitate mai mare a aparatelor DTA şi DSC utilizate, fenomenul fiind înregistrat doar ca o simplă denivelare endotermă în spectrul termic. În figura I.31 se redă variaţia capacităţii calorice corespunzătoare tranziţiei vitroase şi tehnicile posibile de evaluare a mărimii temperaturii de tranziţie vitroasă T_g utilizate în literatură.

Astfel, o convenţie identifică temperatura de tranziţie vitroasă ca fiind egală cu $T_{g,1}$ (punctul la care apare o discontinuitate în curba C_p—T), alta consideră ca fiind valoarea $T_{g,2}$ (intersecţia

Tabelul 1.6. Substanțe etalon utilizate pentru etalonarea suprafețelor DTA și DSC

Temperatura, °C	Substanța etalon	ΔH, J/g
—38,9	Mercur	11,34
69,4	Acid stearic	199,5
69,8	Difenil	120,54
80	Naftalină	145,74
212	Azotat de argint	74,34
271	Bismut	62,61
419,5	Zinc	102,48
961	Argint	105
1069	Sulfat de potasiu	220,9

liniei de bază cu porțiunea crescătoare a curbei), iar o a treia, indică ca temperatură de tranziție vitroasă valoarea $T_{g,3}$ (temperatura corespunzătoare jumătății din creșterea capacității calorice).

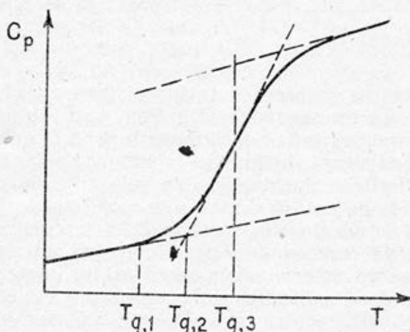


Fig. I.31. Modalități de evaluare a temperaturii de tranziție vitroasă din spectrul termic

Lucrarea 16

Fenomene fizice și chimice detectabile prin metode termic-dinamice

16.1. Analiza termică diferențială a unui compus cristalin. Fenomenul de topire-cristalizare

Scopul lucrării este determinarea temperaturii de topire și a căldurii latente de topire ale unui compus cristalin (KNO_3). Un compus cristalin se caracterizează printr-o temperatură bine definită a trecerii de la faza solidă la faza lichidă (temperatura de topire

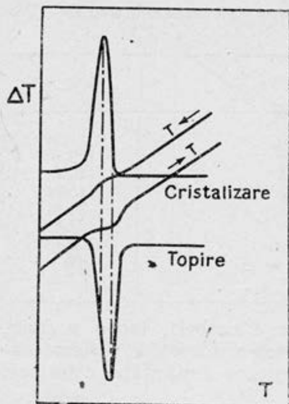


Fig. I.32. Spectrul DTA al unui compus cristalin

T_{top}), fenomen ce este însoţit de o absorbţie de căldură, denumită căldură latentă de topire. Fenomenul invers se numeşte cristalizare. O dată cu creşterea temperaturii, creşte frecvenţa de vibraţie a atomilor în moleculă, iar la o temperatură dată atomii părăsesc poziţiile lor din reţeaua cristalină. Ca urmare a distrugerii ordinii caracteristice solidului cristalin, are loc tranziţia la starea de fază lichidă. Cristalizarea unei topituri a unei substanţe pure la răcirea topiturii ar trebui să aibă loc la aceeaşi temperatură ca şi topirea, dar, experimental, se constată existenţa unei subrăciri, astfel încât procesul de cristalizare începe doar la temperatura corespunzătoare vârfului picului topiturii (figura I.32).

Experimental se va proceda la înregistrarea curbei DTA pentru KNO_3 pur, cu un termoanalizor Du Pont sau alt aparat care permite înregistrarea variaţiei de temperatură ΔT între probă şi referinţă (Al_2O_3 calcinat), în funcţie de timpul de încălzire (sau temperatura la diferite momente ale determinării). Se utilizează o viteză de încălzire de cca 10°C/min şi o cantitate de probă de maximum 300 mg. Se citeşte, din spectrul DTA înregistrat, temperatura de topire care va corespunde vârfului picului obţinut. Din aria picului obţinut se va determina valoarea căldurii latente de topire a KNO_3, dacă se face calibrarea cu o substanţă etalon şi anume, în acest caz, cu $NaNO_3$, pentru care $t_{top}=306{,}2°C$, iar $\Delta H_{top}=185{,}64$ J/ /mol. Se va analiza şi curba de răcire a topiturii obţinute.

16.2. Studiul prin DTA a unui amestec binar de săruri

Se va analiza comportarea termică a sistemului (K_2SO_4+NaCl) prin metoda termică diferenţială, utilizând o aparatură care permite înregistrarea curbei DTA (sau DSC). Curba înregistrată va evidenţia efectul de scădere a temperaturii de topire a amestecului faţă de cea a componentului pur (efect «crioscopic»), domeniul de topire al amestecului fiind mai larg decât al unui component pur.

16.3. Analiza termică a compuşilor hidrataţi

Scopul lucrării este de a studia comportarea la încălzire a unui cristalohidrat ($CuSO_4\cdot5H_2O$) şi a unui zeolit natural, şi de a obţine informaţii privind reţinerea moleculelor de apă în structura compu-

sului dat. Compuşii hidrataţi sunt acele substanţe care au în compoziţia lor molecule de apă neutre din punct de vedere electric. În această categorie nu trebuie incluşi compuşii care conţin în moleculă gruparea HO^-. Grupările ionice HO^- pot înlocui alţi ioni încărcaţi negativ din compuşii chimici, aceştia fiind puternic legaţi în reţeaua cristalină. În schimb, moleculele de apă nu au această proprietate, ele fiind slab legate în compus, îndepărtarea lor făcându-se uşor prin încălzire.

Prin eliminarea grupărilor OH sub acţiunea energiei termice, molecula compusului se distruge, iar la o nouă hidratare, aceste molecule se refac, în cele mai multe cazuri. Molecula de H_2O se elimină mult mai uşor sub acţiunea energiei termice. Această eliminare nu are influenţă asupra moleculei compusului, ci numai asupra reţelei cristaline, care în urma eliminării apei se distruge, iar la o nouă hidratare se poate reforma aceeaşi reţea cristalină.

Apa poate fi reţinută în structura compusului în două moduri: a) ca apă de cristalizare sau de constituţie, care intră în reţeaua cristalină şi b) ca apă liberă, care nu participă la formarea reţelei cristaline. Dintre combinaţiile care conţin apă de cristalizare (sau constituţie) menţionăm cristalohidraţii: $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (sodă); $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (ghips) şi $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (chalcantitul) care sunt consideraţi ca fiind compuşi complecşi, în care moleculele de apă sunt particule constitutive, dispuse într-o anumită ordine în jurul unor ioni. Cristalohidraţii se deshidratează uşor prin încălzire şi apa este eliminată în salturi, compusul pierzând periodic moleculele de apă. Apa de cristalizare se îndepărtează din diferiţi compuşi chimici la temperaturi diferite: unii dintre ei pierd apa la temperatura camerei, alţii la temperaturi mai ridicate, chiar de ordinul sutelor de grade. Apa liberă (minerală), neparticipând direct la formarea reţelei cristaline, se elimină treptat la încălzire şi nu în salturi ca apa de cristalizare. Se pot deosebi mai multe tipuri de apă liberă, după felul în care este reţinută de substanţă: apă zeolitică, apă coloidală şi apă higroscopică.

1. Comportarea la încălzire a $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Se va studia comportarea termică a cristalohidratului $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, la încălzirea programată într-un aparat ce permite înregistrarea simultană a curbelor T, TG, DTG şi DTA (de exemplu derivatograful M.O.M. — Budapesta). Curbele termice înregistrate sunt de forma celor redate în figura I.33.

Din spectrul termic se observă că, prin încălzire, la început $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ pierde două molecule de apă (între 90 şi 130°C), conducând la formarea compusului $CuSO_4 \cdot 3H_2O$, apoi se pierd alte două molecule de apă (în domeniul 130—240°C), formându-se $CuSO_4 \cdot H_2O$ şi, în cele din urmă, la o temperatură mai ridicată (între 240 şi 340°C) se elimină ultima moleculă de apă, rezultând sulfatul de cupru anhidru. Continuând încălzirea, va avea loc descompunerea $CuSO_4$.

2. Comportarea la încălzire a unui zeolit natural. Se vor înregistra curbele termice T, TG, DTG şi DTA la încălzirea unui zeolit

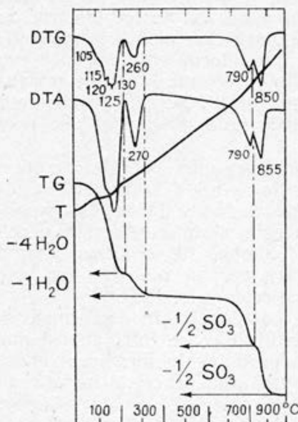


Fig. I.33. Curbele termice ale $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

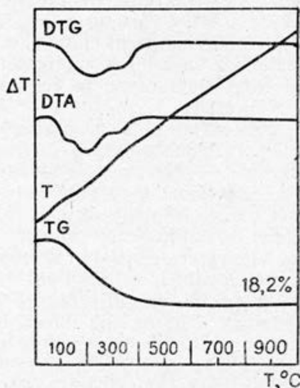


Fig. I.34. Curbele termice ale unui zeolit natural

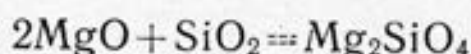
natural pe domeniul de temperatură de 25—1000°C, cu o viteză de încălzire de 10°C/min. În această grupă de minerale — numită zeoliţi — apa nu ocupă o poziţie bine definită în reţeaua cristalină, ci se aşază numai în spaţiile libere. Prin încălzire, această apă se elimină în mod continuu (între 80 şi 400°C), dând un pic foarte larg (DTA şi DTG), corespunzător unei scăderi de masă ce corespunde conţinutului total de apă pe care îl are compusul. Forma curbelor este cea redată în figura I.34. Substanţele minerale care conţin apă zeolitică, printr-o deschidratare atentă, adică printr-o încălzire înceată şi fără o continuare a încălzirii peste temperatura de deshidratare, îşi pot restabili proprietăţile fizice, inclusiv capacitatea de a absorbi apa. Supuse din nou analizei, după o prealabilă hidratare, dau curbe termice analoage precedentelor. Această proprietate este foarte utilă la identificarea compuşilor care generează aceste procese.

16.4. Determinarea efectului termic al unei reacţii în fază solidă

Analiza termică diferenţială (DTA) sau calorimetria diferenţială cu compensarea puterii calorice (DSC) pot fi folosite pentru studiul unei reacţii în fază solidă, permiţând relevarea limitelor de temperatură între care are loc reacţia, precum şi calcularea efectului termic corespunzător, din suprafaţa picului înregistrat. Reacţiile între solide au loc la acea temperatură la care, cel puţin, un reac-

tant poate să difuzeze prin faza solidă care separă substanțele inițiale între ele. La temperatura dată, caracteristică fiecărui compus, atomii sau grupările de atomi capătă o frecvență de vibrație suficientă pentru a se deplasa din pozițiile lor de echilibru și a participa la un proces chimic.

Deci prin încălzirea reactanților solizi la atingerea unei anumite temperaturi are loc procesul chimic, acesta fiind însoțit de un efect termic. Se va studia experimental reacția de formare a ortosilicatului de magneziu:



$$2MgO + SiO_2 = Mg_2SiO_4$$

care are loc la temperatura de 1200°C.

Din curba DTA (sau DSC) înregistrată se vor citi limitele de temperatură între care are loc reacția și, determinând suprafața picului corespunzător, se va calcula valoarea efectului termic al reacției, după o etalonare prealabilă cu o substanță etalon pentru care se cunoaște efectul termic (vezi tabelul I.6).

Sugestii pentru alte lucrări

Se pot analiza prin tehnicile DTA și DSC fenomenul de polimorfism, fenomenul de sublimare, reacțiile de reducere, reacțiile de oxidare, reacțiile de sulfonare sau clorurare a metalelor etc.

16.5. Aplicarea tehnicilor DTA și DSC la studiul polimerilor

Prin DTA și DSC pot fi detectate orice fenomene fizice și chimice care sunt însoțite de o variație a capacității calorice sau a conținutului caloric al sistemului, la încălzirea sau răcirea sa programată. Astfel pot fi analizate fenomenele de topire, cristalizare, vaporizare, sublimare, desorbție, tranziție vitroasă, chemosorbție, descompunere, reacțiile în fază solidă, reacțiile de polimerizare etc.

Pentru a obține rezultate sigure și reproductibile, probele de polimer sunt supuse unor pretratamente termice adecvate cum ar fi încălzirea probelor la temperaturi suficient de mari și răcirea lor lentă cu o viteză controlată. Tratarea termică a probelor de polimer determină morfologia substanței macromoleculare, care influențează aspectul curbelor termice.

16.5.1. Topirea și cristalizarea unui polimer. Determinarea entalpiei de topire, a entropiei de topire și a gradului de cristalinitate al unui polimer

Fenomenul de topire este pus în evidență în curba DTA (sau DSC) printr-un pic endoterm, iar cristalizarea apare ca un vârf exoterm. Cele două picuri, în cazul polimerilor, nu se găsesc, în general, în același domeniu de temperatură, comportarea la încălzire a polimerilor fiind determinată de factori operaționali (masa

probei, viteza de încălzire, tratamentul termic și mecanic) și de factori legați de structura intimă și morfologia probei (masă molară, prezența diverselor adaosuri, structura chimică, cristalinitatea etc.). Căldura de topire ΔH_{top} și entropia de topire ΔS_{top} ale unui polimer vor depinde de gradul de cristalinitate α_c al polimerului dat, adică de fracțiunea de material cristalin prezentă în proba de polimer, alături de porțiunile amorfe. Căldura de topire ΔH_c, corespunzătoare gradului de cristalinitate $\alpha_c = 1$ (deci unui polimer cu cristalinitate 100%), se poate calcula cu ecuația:

$$\alpha_c = (\Delta H_{top,polimer} - \Delta H_{top,amorf}) / (\Delta H_c - \Delta H_{top,amorf}) \qquad (I.125)$$

unde $\Delta H_{top,polimer}$ se calculează din aria picului DTA (sau DSC), $\Delta H_{top,amorf}$ corespunde topirii materialului amorf, iar α_c este determinat printr-o metodă adecvată (raze X sau măsurători de densitate). Ecuația (I.125) poate fi utilizată, pe de altă parte, pentru determinarea gradului de cristalinitate α_c al polimerului din măsurători DTA (sau DSC), dacă se cunosc căldura de topire ΔH_c corespunzătoare polimerului total cristalin și căldura de topire a materialului amorf corespunzător.

1. Determinarea entalpiei de topire și a entropiei de topire pentru nylon 6,6. Se cântăresc cca 20 mg de polimer și se supun unei analize DTA (sau DSC), utilizând o viteză de încălzire de 20°C/min, în domeniul de temperatură 25°C—300°C. Din spectrul termic obținut se citește valoarea temperaturii de topire, considerată a fi cea corespunzătoare vârfului picului înregistrat. Se determină suprafața picului care corespunde topirii (notată cu A), delimitând suprafața corespunzătoare după procedeul descris în paragraful C.2. Căldura de topire se calculează cu ecuația (I.124) scrisă sub forma:

$$m \cdot \Delta H_{top} = k \cdot A,$$

unde: m — masa probei; ΔH_{top} — căldura latentă de topire corespunzătoare unității de masă a polimerului; k — constanta de calibrare. Valoarea mărimii k se obține printr-o operație de etalonare prealabilă, cu utilizarea unei substanțe a cărei căldură de topire este cunoscută.

Entropia de topire se poate calcula conform relației sale de legătură cu entalpia de topire, adică:

$$\Delta S_{top} = \Delta H_{top} / T_{top} \qquad (I.126)$$

Se compară valorile obținute pentru acest polimer cu cele din literatură, redate în tabelul I.7.

2. Dependența temperaturii de topire și a căldurii de topire a polimerului de presiunea de cristalizare. Experimental se procedează la înregistrarea curbei DTA (sau DSC) pentru polietilenă (PE) cristalizată la diverse presiuni. Astfel, se vor utiliza probe de PE cristalizată sub presiunile de 1 kg/cm², 1000 kg/cm² și 2000 kg/cm², care se vor supune unei încălziri programate, cu viteza de 10°C/ /min, cantitatea de probă utilizată fiind de cca 20 mg. Studiul ter-

Tabelul 1.7. Temperaturile de topire, entalpiile de topire și entropiile de topire ale câtorva polimeri obținute din date DTA (sau DSC)

Polimerul	t_{top}, °C	$\Delta H_{m,\,top}$ J/mol	$\Delta S_{m,\,top}$ J/mol
Polietilenă	137	8064	9,66
Poliacrilonitril	317	5040	4,2
Polipropilenă	176	10920	12,18
Polistiren	239	8400	8,4

*ΔS_{top} este exprimat în J/legătură

mic se va face pe domeniul de temperatură de 25—300°C. Din curbele obținute se citesc temperaturile de topire corespunzătoare celor trei probe și se determină ariile picurilor de topire în cele trei cazuri.

Rezultatele obținute se interpretează, în corelație cu condițiile de cristalizare a probelor.

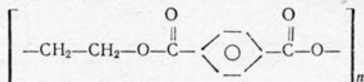
16.5.2. Determinarea temperaturii de tranziție vitroasă (sticloasă) T_g a unui polimer

Dimensiunea mare a catenelor macromoleculare le conferă acestora o flexibilitate deosebită, care are ca primă consecință apariția unei stări specifice polimerilor — starea viscoelastică. Trecerea la starea viscoelastică a polimerului se face la o temperatură caracteristică fiecărui polimer — temperatura de tranziție vitroasă T_g. Cunoașterea valorii T_g este de o mare importanță practică, aceasta limitând domeniul de utilizare a unui polimer: deasupra valorii T_g materialul este viscoelastic, iar sub T_g este sub forma unei sticle. Temperatura de tranziție vitroasă reprezintă o caracteristică foarte importantă a polimerilor (mai ales a celor amorfi), studiul fenomenului de tranziție vitroasă oferind un mijloc original de caracterizare a structurii moleculare a polimerilor. Valoarea sa depinde de structura chimică a unității monomere, de masa moleculară și distribuția maselor moleculare a polimerilor, de gradul de cristalinitate, de prezența unor compuși cu masă moleculară mică (plastifianți sau diluanți). Valoarea T_g este puternic influențată de viteza de încălzire a probei și de condițiile de tratare termică a materialului polimer.

1. Determinarea temperaturii de tranziție vitroasă a poli(etilentereftalatului) — PET. Utilizând un aparat care permite înregistrarea curbei DTA (sau DSC), se vor determina temperatura de tranziție vitroasă T_g a unei probe de PET răcită brusc din topitură și a unei probe PET, obținută prin precipitare cu acetonă din soluție fenolică și se vor compara rezultatele.

Se va lucra cu viteza de încălzire de 20°C/min și cu o cantitate de cca 20 mg de probă. Prin răcirea bruscă a unei topituri de PET are loc o «înghețare» a dezordinii structurale caracteristice stării

lichide și obținerea unui polimer, practic, amorf. Acesta se va caracteriza printr-o temperatură de tranziție bine definită și conturată pe curba DTA ca o denivelare în sens endoterm. Structura regulată a moleculei PET:



$$\left[-CH_2-CH_2-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C_6H_4-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O- \right]_n$$

permite formarea cu ușurință a unei structuri supramoleculare complexe și deci cristalizarea polimerului. Astfel, dacă se dizolvă PET în fenol și apoi se precipită cu acetonă, polimerul obținut în aceste condiții se caracterizează printr-un grad de cristalinitate mare, ceea ce face ca denivelarea caracteristică valorii T_g să fie mult mai slabă și deplasată spre valori mai mari ale temperaturii.

In figura I.35 se prezintă diagrama DSC a unei probe PET industrial-888 obținute prin răcire bruscă din topitură, cu un aparat DSC Du Pont (celula DSC fiind montată pe termoanalizorul 990 Du Pont). Viteza de încălzire a fost de 20°C/min, atmosferă naturală, sensibilitatea de 0,1°C/inch. Aparatul a fost calibrat cu o serie de metale: indiu, zinc și stibiu.

In figura I.36 se prezintă diagrama DSC a aceleiași probe PET care a fost dizolvată în fenol (la 80°C) și apoi precipitată cu acetonă.

De remarcat că în spectrul termic al polimerului răcit brusc din topitură (amorf) se evidențiază clar tranziția vitroasă la $T_g = 70$°C, după care apare (la cca 137°C) un pic exoterm care corespunde «cristalizării la rece» a PET-ului. La 260°C apare fenomenul de topire caracterizat prin picul endoterm. In schimb PET-ul precipitat din soluție a devenit cristalin, încălzirea sa punând în evidență în spectrul DSC o tranziție vitroasă mai slab conturată și deplasată la 99°C, urmată doar de topirea polimerului la 260°C. Din suprafețele picurilor se pot calcula căldurile latente corespunzătoare.

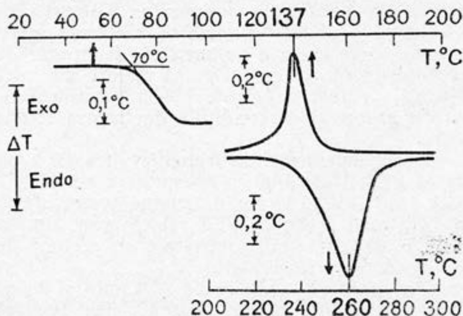


Fig. I.35. Diagrama DSC a PET-ului obținut prin răcirea bruscă a topiturii

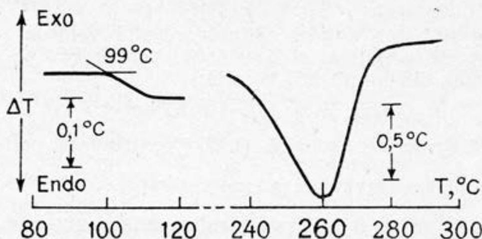


Fig. I.36. Diagrama DSC a PET-ului obţinut prin precipitare din soluţie

2. Dependenţa temperaturii de tranziţie vitroasă de masa moleculară a polimerului. Se va studia, prin utilizarea metodei DTA (sau DSC), influenţa valorii masei moleculare asupra valorii T_g, pe probe de poli(carbonat de bisfenol A) (PC) şi poli(clorură de vinil) (PCV).

Determinările experimentale se vor face cu un termoanalizor care permite înregistrarea spectrului termic DTA (sau DSC), utilizând probe de PC şi PCV de cca 20 mg, cu diverse mase molare, viteza de încălzire fiind de 20°C/min. Se vor citi temperaturile de tranziţie vitroasă T_g pentru fiecare probă şi se vor reprezenta grafic valorile T_g în funcţie de inversul masei molare. În figura I.37. sunt prezentate rezultatele măsurătorii pentru probe de PC în domeniul de mase molare de 30 000—120 000 g/mol şi pentru probe de PCV cu mase molare în domeniul 49 000—152 000 g/mol. Admiţând că dependenţa valorii T_g de masa moleculară medie gravimetrică $\overline{M}_w$ este de forma:

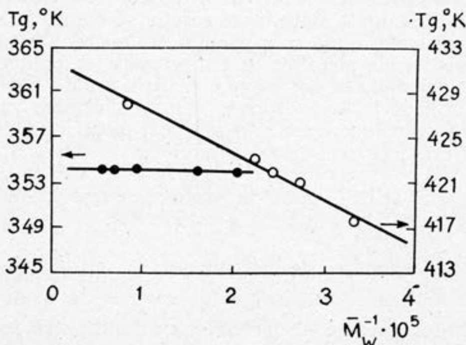


Fig. I.37. Variaţia valorii T_g cu masa molară pentru PC (o) şi PCV (·)

$$T_g(K) = a - b/\overline{M}_w \qquad (I.127)$$

din ordonata și panta dreptei obținute rezultă valorile constantelor a și b, specifice sistemului dat. Astfel pentru PC, pe domeniul de mase studiat, din figura I.37 rezultă:

$$a = 432 \text{ K} \text{ și } b = 4{,}05 \cdot 10^5 \text{ K} \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$$

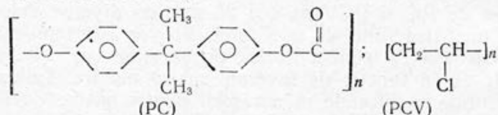
ceea ce permite rescrierea ecuației (I.127) pentru acest polimer:

$$T_g(K) = 432 - 4{,}05 \cdot 10^5/\overline{M}_w \qquad (I.128)$$

Relația (I.128) poate fi utilizată pentru determinarea masei molare $\overline{M}_w$, din măsurători ale temperaturii de tranziție vitroasă T_g, măsurători care sunt mult mai rapide și comode decât determinările în soluție (vezi capitolul III).

Scăderea valorii T_g la mase molare mici se poate explica prin creșterea volumului liber disponibil mișcării segmentelor catenei macromoleculare, datorită creșterii concentrației segmentelor de catenă. Se vor compara rezultatele obținute pentru cei doi polimeri, în legătură cu flexibilitatea catenelor macromoleculare ale celor două tipuri de macromolecule, menționându-se informațiile structurale care decurg din acest studiu.

Notă: Structurile celor doi polimeri sunt următoarele:



(PC) (PCV)

3. Determinarea căldurilor de reacție. Utilizând tehnicile DTA și DSC, se pot determina valorile căldurilor de polimerizare, de policondensare, de reticulare etc. Metodele termic-dinamice se pretează ușor la asemenea studii în cazul în care monomerii sunt în stare de solid cristalin. Căldurile de reacție se obțin din suprafețele picurilor înregistrate, după o prealabilă etalonare. Din dependența unor caracteristici ale picurilor de temperatura de polimerizare sau valoarea ariei picului, se pot trage concluzii asupra eficienței unui sistem dat, utilizat la polimerizare. Astfel, o valoare mai scăzută a temperaturii de polimerizare și o arie mai mare a picului exoterm sugerează o eficiență mai mare a unui catalizator dat, în raport cu altul.

Metodele DTA și DSC pot fi utilizate și pentru studiul reacțiilor de degradare termică și oxidativă a polimerilor.

D. Metode necalorimetrice de determinare a efectelor termice

Pentru determinarea efectelor termice se utilizează metodele calorimetrice obișnuite sau metodele termic-dinamice (DTA, DSC, CD),

dar se pot utiliza, de asemenea, și metode necalorimetrice, cum ar fi: măsurători de presiuni de vapori, măsurători de solubilitate sau măsurători ale constantei de echilibru la mai multe temperaturi.

1. **Determinarea entalpiei de vaporizare a unui lichid din măsurători de presiuni de vapori.** Această metodă are la bază măsurarea presiunii de vapori a unui lichid la mai multe temperaturi, când se poate calcula valoarea căldurii medii de vaporizare a lichidului dat, pe domeniul dat de temperatură. Ecuația de calcul și metodica experimentală vor fi expuse în cadrul capitolului privind echilibrele de fază.

2. **Determinarea căldurii de reacție din valori ale constantelor de echilibru la mai multe temperaturi.** Dacă se determină valorile constantei de echilibru ale unei reacții date la mai multe temperaturi, atunci se poate calcula efectul termic mediu al reacției date pe domeniul dat de temperatură. Această metodă va fi discutată în capitolul «Echilibrul chimic».

3. **Determinarea căldurii de dizolvare din măsurători de solubilitate.** Din măsurători ale solubilității unei substanțe la diverse temperaturi se poate obține valoarea căldurii de dizolvare a substanței studiate în solventul dat. Teoria și metoda experimentală se vor discuta la echilibrul soluție concentrată—solvit solid, în cadrul capitolului «Echilibre de faze».

Capitolul I.2

ECHILIBRE ÎNTRE FAZE

I.2.1. Considerații teoretice

Din punctul de vedere al compoziției se pot deosebi sisteme omogene, adică sisteme în care proprietățile sunt aceleași în orice punct al sistemului, și sisteme eterogene, în care se pot distinge două sau mai multe domenii omogene (denumite și faze). O fază poate fi alcătuită din una sau mai multe specii de molecule, adică poate fi constituită dintr-un component pur (de exemplu H_2O, l) sau dintr-o soluție (de exemplu soluție apoasă de NaCl). După numărul de faze un sistem eterogen poate fi bifazic, trifazic etc.

Din punct de vedere termodinamic un sistem eterogen se consideră în echilibru atunci când potențialul chimic al unui component i, notat cu μ_i, are aceeași valoare în toate fazele sistemului. Dacă α, β, γ, ... sunt fazele sistemului, iar i un component dat al sistemului, atunci pentru starea de echilibru se poate scrie condiția generală de echilibru între fazele unui sistem eterogen sub forma:

$$\mu_i^\alpha=\mu_i^\beta=\ldots=\mu_i^\Phi \qquad (I.129)$$

Informaţii asupra numărului maxim de faze Φ care coexistă în echilibru, în anumite condiţii de presiune şi temperatură, se pot obţine prin aplicarea legii fazelor a lui Gibbs:

$$G_L=C-\Phi+2 \qquad (I.130)$$

unde: C — numărul de componenţi; G_L — numărul gradelor de libertate ale sistemului (adică numărul parametrilor care pot lua valori arbitrare între anumite limite fără ca numărul fazelor sistemului să se modifice); cifra 2 se referă la P şi T.

Posibilitatea transformării unei faze în alta se obţine pe baza principiului «constrângerii minime», sau a echilibrului mobil, enunţat de către Le Châtelier şi Braun. Conform acestui principiu, creşterea presiunii determină transformarea fazelor cu volum mare în faze cu volum mic, iar mărirea temperaturii favorizează apariţia fazelor care rezultă în urma unui proces endoterm. Astfel, topirea gheţii (care are un volum specific mai mare decât apa lichidă, respectiv o densitate mai mică) este favorizată de creşterea presiunii. În ceea ce priveşte influenţa temperaturii, deoarece topirea este un proces endoterm, creşterea temperaturii va favoriza topirea gheţii. La cercetarea echilibrelor eterogene se aplică simultan legea fazelor şi principiul lui Le Châtelier-Braun.

În cazul unui sistem monocomponent prezent în două faze, condiţia generală de echilibru între faze (ecuaţia (I.129)) devine:

$$\mu^\alpha=\mu^\beta \qquad (I.131)$$

Din ecuaţia (I.131) se deduce o relaţie diferenţială (ecuaţia Clapeyron), care descrie trecerea unei substanţe pure dintr-o fază în alta (de exemplu topirea, vaporizarea, sublimarea, trecerea de la o formă alotropică la alta):

$$\mathrm{d}P/\mathrm{d}T=\Delta H/T\cdot\Delta V \qquad (I.132)$$

unde: $\mathrm{d}P/dT$ — variaţia presiunii în funcţie de temperatură; ΔH şi ΔV — variaţia entalpiei, respectiv a volumului, în transformarea de fază considerată şi se referă la aceeaşi cantitate de substanţă.

Pentru echilibrul lichid—vapori ecuaţia (I.132), specifică unui sistem monocomponent, devine:

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta H_{vap}}{T\cdot\Delta V_{vap}}=\frac{\Delta H_{m,\,vap}}{T\cdot\Delta V_{m,\,vap}} \qquad (I.133)$$

$\Delta V_{m,vap}$ şi $\Delta H_{m,vap}$ referindu-se la variaţia volumului molar la vaporizarea lichidului, respectiv la entalpia molară de vaporizare a lichidului dat. Mărimea $\mathrm{d}P/\mathrm{d}T$ exprimă variaţia presiunii de vapori a unui lichid pur cu temperatura. Deoarece $\Delta H_{vap}>0$ şi $\Delta V_{vap}>0$, rezultă că presiunea de vapori a unui lichid pur creşte o dată cu mărirea temperaturii.

Pentru cazul în care faza lichidă conţine mai mulţi componenţi,

presiunea fazei gazoase, în echilibru cu cea lichidă, depinde de natura componenţilor soluţiei şi de concentraţia soluţiei. Presiunea totală de vapori a soluţiei P va fi suma presiunilor parţiale de vapori ale componenţilor P_i, dacă faza de vapori se supune legilor pentru un amestec de gaze ideale. Pentru un amestec binar se scrie deci:

$$P = P_1 + P_2 \qquad (I.134)$$

Dacă faza lichidă este o soluţie cu comportare ideală, atunci se poate demonstra, plecând de la condiţia generală de echilibru, că presiunea parţială de vapori a unui component i depinde liniar de fracţia molară a componentului dat în fază lichidă X_i, adică:

$$P_1 = k_1 \cdot X_1 \text{ şi } P_2 = k_2 \cdot X_2 \qquad (I.135)$$

valorile coeficienţilor k_1 şi k_2 fiind dependente, practic, numai de temperatură. Pentru o soluţie perfectă ecuaţia (I.135) se aplică pentru toţi componenţii, pe tot domeniul de concentraţie (deci inclusiv pentru $X_i = 1$, ceea ce corespunde componentului pur), astfel încât se obţine semnificaţia coeficientului k_i şi anume presiunea de vapori a componentului i în stare pură P_i^0, adică $k_i = P_i^0$. Ca urmare, pentru soluţii binare perfecte rezultă:

$$P_1 = P_1^0 \cdot X_1 \text{ şi } P_2 = P_2^0 \cdot X_2 \qquad (I.136)$$

Pentru soluţii cu comportare neideală, pornind de la ecuaţia potenţialului chimic care conţine, în loc de fracţia molară X_i, activitatea componentului i, notată cu a_i şi exprimată prin ecuaţia:

$$a_i = \gamma_i \cdot X_i \qquad (I.137)$$

se obţine în acest caz:

$$P_i = k_i \cdot a_i = k_i \cdot \gamma_i \cdot X_i \qquad (I.138)$$

unde γ_i este coeficientul de activitate care reflectă abaterea soluţiei de la idealitate. Valorile numerice ale mărimilor k_i şi γ_i depind de alegerea sistemului de referinţă (de exemplu soluţia de diluţie infinită sau componenţii puri corespunzători). O metodă de determinare a coeficienţilor de activitate este cea bazată pe măsurători de presiuni de vapori şi va fi expusă într-o lucrare de laborator (lucrarea 2, cap. I.2).

Presiunea de vapori P deasupra unui amestec de două lichide nemiscibile se poate scrie sub forma:

$$P = P_1^0 + P_2^0 \qquad (I.139)$$

deoarece presiunile de vapori ale celor doi componenţi sunt, practic, egale cu presiunile lor de vapori din stare pură.

În cazul în care unul dintre componenţii soluţiei (de exemplu componentul 1) este în exces mare faţă de celălalt, adică soluţia este foarte diluată ($X_2 \to 0$ şi $X_1 \to 1$), legea soluţiilor perfecte (le-

gea Raoult) se aplică doar la acest component (solventul), adică:

$$P_1^0 = P_1^0 \cdot X_1 \quad (I.140)$$

Pentru componentul 2 se aplică legea lui Henry:

$$P_2 = k_2 \cdot X_2 \quad (I.141)$$

unde k_2 este denumită constanta Henry.

Dacă soluția diluată conține o substanță dizolvată nevolatilă ($P_2 \cong 0$), rezultă că presiunea de vapori a unei asemenea soluții P este mai mică decât cea a solventului pur corespunzător, adică:

$$P \cong P_1 = P_1^0 \cdot X_1 \quad (I.142)$$

fenomenul fiind cunoscut sub denumirea de tonometrie. O consecință a scăderii presiunii de vapori a soluției față de solventul pur este creșterea temperaturii sale de fierbere față de solventul dat (fenomen cunoscut sub denumirea de ebulioscopie). Temperatura de solidificare a acestei soluții va fi mai mică decât a solventului pur corespunzător — fenomenul de crioscopie. Mărimea acestor denivelări, și anume a presiunii de vapori, a temperaturii de fierbere și a temperaturii de congelare a soluției față de solventul pur, depind de concentrația soluției, și nu de natura substanței dizolvate. Aceste proprietăți care depind de numărul particulelor solvite se numesc proprietăți coligative ale soluțiilor. O altă proprietate coligativă a soluțiilor este presiunea osmotică, toate cele patru proprietăți având deosebite implicații în practica chimică.

Deci în afară de echilibrul lichid—vapori în care ambii componenți sunt volatili, se întâlnește o gamă largă de echilibrare de fază, și anume: echilibrul soluție lichidă—solvent lichid (presiunea osmotică), echilibrul soluție lichidă—soluție lichidă (distribuția Nernst), echilibrul soluție—vapori de solvent (ebulioscopie), echilibrul soluție—solvent solid (crioscopie) și echilibrul solid—topitură cu multiplele sale variante. In cele ce urmează vom prezenta metode practice de studiu al celor mai semnificative tipuri de echilibre de fază, cu aplicabilitatea practică deosebită.

A. Sisteme monocomponente

A.1. ECHILIBRUL LICHID—VAPORI ŞI SOLID—VAPORI. DIAGRAME DE FAZĂ

Lucrarea 1

Dependenţa presiunii de vapori a unui lichid pur de temperatură. Calculul căldurii latente molare de vaporizare

Aspecte teoretice

Presiunea de vapori a unui lichid pur este definită ca presiunea vaporilor care se găsesc în echilibru termodinamic cu faza lichidă corespunzătoare. Conform legii fazelor, definită de ecuaţia (I.130), pentru un sistem cu un singur component ($C=1$) distribuit în două faze ($\Phi=2$) numărul gradelor de libertate G_L este egal cu 1, astfel încât, dacă se alege temperatura ca variabilă independentă, presiunea de vapori a unui lichid dat va depinde de temperatură. Ecuaţia de dependenţă a unui lichid pur de temperatură este exprimată prin relaţia Clapeyron (ec. I.133)), în care variaţia volumului molar la vaporizare $\Delta V_{m,vap}$ poate fi scrisă în funcţie de volumele molare ale substanţei date în cele două faze (gaz şi lichid) adică:

$$\Delta V_{m,vap}=V_{m,g}-V_{m,l} \qquad (I.143)$$

Dar volumul fazei lichide poate fi neglijat în comparaţie cu cel al gazului, iar la presuni relativ mici ale vaporilor, se poate aplica legea gazelor ideale, astfel încât se poate scrie că:

$$\Delta V_{m,vap}=V_{m,g}=RT/P \qquad (I.144)$$

Ca urmare, ecuaţia (I.133) se poate rescrie sub forma simplă:

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H_{m,\,vap}}{T(RT/P)} \text{ sau } \frac{dP}{dT}=\frac{P\cdot\Delta H_{m,\,vap}}{RT^2} \qquad (I.145)$$

Ecuaţia (I.145) se poate reformula astfel:

$$(d\ln P/dT)=\Delta H_{m,vap}/RT^2 \qquad (I.146)$$

Formele (I.145) şi (I.146) sunt cunoscute sub denumirea de ecuaţiile Clausius-Clapeyron, specifice echilibrului lichid—vapori, în cazul unui sistem monocomponent.

Integrarea ecuaţiei (I.146) se poate face simplu, dacă se admite că valoarea căldurii molare latente de vaporizare $\Delta H_{m,vap}$ nu depinde de temperatură. Această afirmaţie este valabilă pe un domeniu îngust de temperatură, la temperaturi apropiate de temperatura punctului triplu. In acest caz se obţine:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{m,\,vap}}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + C \text{ sau } \log P = -\frac{\Delta H_{m,\,vap}}{2.303R}\left(\frac{1}{T}\right) + C' \quad (I.147)$$

unde: C și C′ — constante de integrare; $\Delta H_{m,vap}$ — căldura molară latentă de vaporizare ca medie pe domeniul dat de temperatură. Ecuațiile (I.147) se pot scrie și sub forma:

$$\ln P = -A\left(\frac{1}{T}\right) + C \text{ sau } \log P = -A'\left(\frac{1}{T}\right) + C' \quad (I.148)$$

unde

$$A = \Delta H_{m,vap}/R \text{ sau } A' = \Delta H_{m,vap}/2{,}303\,R \quad (I.149)$$

Dacă integrarea ecuației (I.146) se face între două limite de temperatură T_1 și T_2, cărora le corespund presiunile de vapori P_1 și P_2, în ipoteza că $\Delta H_{m,vap}$=const pe domeniul dat de temperatură, se obține:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{m,\,vap}}{R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2} \quad (I.150)$$

ceea ce permite calculul căldurii molare medii de vaporizare din presiunile de vapori ale lichidului dat la două temperaturi.

Dar, pentru un domeniu mai larg de temperaturi valoarea $\Delta H_{m,vap}$ nu este riguros constantă, ci variază cu temperatura, astfel încât dependența ln P—$(1/T)$ nu mai este liniară. Dacă se admite că variația cu temperatura este de forma simplă $\Delta H_{m,vap} = a + b \cdot T$, atunci integrarea ecuației (I.146) conduce la o relație de forma:

$$\ln P = -(A/T) + B \cdot \log T + C \quad (I.151)$$

unde A, B și C sunt constante specifice lichidului dat.

Deci, dacă măsurarea presiunii de vapori a unui lichid se face pe un interval nu prea mare de temperatură, la valori ale temperaturii nu prea îndepărtate de punctul triplu, atunci se obține o dependență liniară a valorii ln P în funcție de $1/T$, redată de ecuațiile (I.147), respectiv (I.148), și formulată grafic în figura I.38.

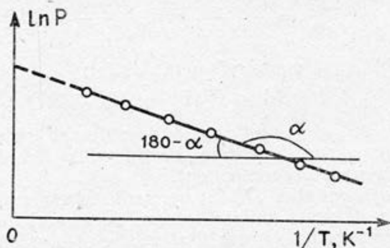


Fig. I.38. Dependența presiunii de vapori de temperatură pentru intervale restrânse de temperatură

Determinând grafic panta acestei drepte, se poate obține valoarea căldurii molare latente de vaporizare $\Delta H_{m,\text{vap}}$:

panta dreptei $= \text{tg}\ \alpha = -\text{tg}\ (180-\alpha) = -\frac{\Delta H_{m,\text{ vap}}}{R} = -A$

și deci:

$$\Delta H_{m,\text{vap}} = R\ \text{tg}\ (180-\alpha) = A \qquad (\text{I.152})$$

Ecuațiile (I.147) și (I.148) se pot scrie, prin trecerea de la logaritmi la număr, sub forma:

$$P = C_0 \cdot e^{-\Delta H_{m,\text{ vap}}/RT} = C_0 \cdot e^{-A/T} \qquad (\text{I.153})$$

unde $C_0 = \exp\ (C)$ și exprimă faptul că presiunea de vapori a unui lichid pur crește exponențial o dată cu creșterea temperaturii.

Dacă se cunoaște valoarea coeficientului A din ecuația (I.148), se poate calcula și valoarea constantei C, utilizând o pereche de valori $\ln P-(1/T)$. Valorile A și C sunt specifice unui lichid dat, pe un domeniu dat de temperatură. Cunoscând valorile A și C, se poate calcula presiunea de vapori a lichidului dat la orice temperatură din domeniul dat.

Ecuația de tipul $\ln P = -(A/T) + C$ cu valorile cunoscute pentru coeficienții A și C poate fi utilizată pentru calculul temperaturii la care presiunea de vapori a lichidului dat are o anumită valoare. Temperatura la care presiunea de vapori a lichidului egalează presiunea exterioară P_{ext} este tocmai temperatura de fierbere a lichidului T_f. Dacă $P_{\text{ext}} = 1$ atm, atunci temperatura corespunzătoare este denumită temperatură normală de fierbere T_{nf}. La presiuni mai mici decât 1 atm, lichidul fierbe la temperaturi mai mici decât T_{nf}, în timp ce la presiuni mai mari decât 1 atm, fierbe la temperaturi mai mari decât T_{nf}. Valorile temperaturilor de fierbere ale lichidelor la diverse presiuni sunt necesare pentru calcule privind distilarea la vid, fierberea sub presiune etc.

Aparatura și modul de lucru

Pentru determinarea experimentală a presiunii de vapori a unui lichid la diferite temperaturi se pot folosi metoda dinamică (denumită și metoda punctului de fierbere) și metoda statică. Metoda dinamică are la bază determinarea temperaturii de fierbere a substanței la diferite presiuni, realizate practic prin vidarea controlată a instalației, în timp ce metoda statică are la bază măsurarea nemijlocită a presiunii la o temperatură dată.

1. **Metoda dinamică.** Metoda punctului de fierbere (metoda dinamică) folosește o instalație prezentată schematic în figura I.39 și conține un balon de distilare *1* cu două gâturi, într-unul din gâturi instalându-se termometrul *2*, iar în cel de al doilea un refrigerent ascendent. Un tub de cauciuc special de vid face legătura cu un vas tampon *3*, care este prevăzut cu o ramificație pentru legătura cu pompa de vid și, de asemenea, cu un robinet *6* care face legătura

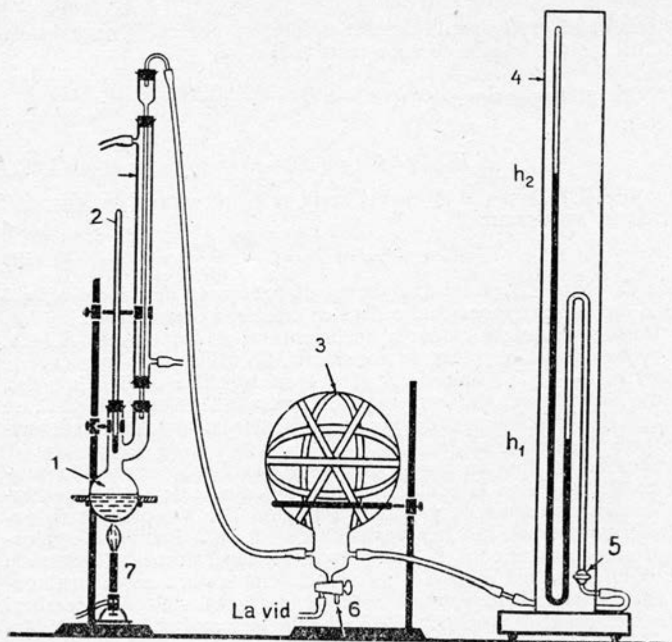


Fig. I.39. Aparat pentru punct de fierbere

cu exteriorul. Vasul tampon este cuplat cu un manometru cu mercur cu tub închis *4* pentru măsurarea presiunii din instalaţie, legătura cu instalaţia realizându-se doar în momentul măsurării, prin robinetul *5*. Încălzirea lichidului se face cu un bec de gaz *7* sau cu o manta electrică de încălzire.

În vasul *1* se introduce lichidul de studiat (apă, benzen etc.) până la cca 1/2 din volumul său. Se verifică etanşeitatea instalaţiei şi apoi se videază instalaţia cu ajutorul unei pompe de vid, legătura cu exteriorul fiind opturată. În acest moment nivelul mercurului din ramura închisă scade, diferenţa $h_2—h_1$ fiind egală cu P. De menţionat că evacuarea instalaţiei se poate face şi vidând în prealabil vasul tampon. În acest caz vasul trebuie să fie astfel legat la instalaţie încât să poată fi mai întâi detaşat, vidat la pompa de vid şi legat apoi la instalaţie, vidarea sistemului efectuându-se în momentul realizării legăturii cu acest vas vidat.

Se porneşte circuitul apei de răcire şi încălzirea, aducând lichi-

dul la fierbere. Când temperatura s-a stabilizat, se deschide robinetul care face legătura cu manometrul și se citește denivelarea (h_2—h_1) (egală cu presiunea din instalație), în momentul în care această valoare se stabilizează, notând în același moment și valoarea temperaturii de la termometrul *2*. Realizarea echilibrului lichid—vapori este indicată de menținerea constantă a valorilor temperaturii și presiunii. Se înregistrează și valoarea temperaturii mediului ambiant pentru a corecta valorile presiunii citite la manometrul cu mercur. De asemenea se impune etalonarea termometrului utilizat, cu ajutorul unui lichid de etalonare, pentru care se dau în tabele date certe privind dependența temperaturii sale de fierbere de presiunea exterioară.

Se repetă măsurătorile, realizând o nouă presiune în instalație (mai mare decât cea exterioară) prin deschiderea, pentru câteva secunde, a robinetului *6*, care face legătura cu exteriorul în așa fel încât înălțimea coloanei de mercur să varieze cu cca 1 cm. Prin continuarea încălzirii se restabilește echilibrul lichid—vapori și când înălțimea coloanei de mercur și a temperaturii s-au stabilizat, se citesc cele două valori. Când robinetul *6* se deschide complet, în instalație se realizează presiunea exterioară, astfel încât ultima citire va corespunde temperaturii normale de fierbere a lichidului dat. Desigur că, dacă lichidul cercetat este apa, atunci această temperatură are valoarea de 100°C, în cazul când presiunea exterioară este de 760 torr.

Interpretarea rezultatelor

Datele obținute se trec într-un tabel de forma următoare:

Nr. det.	*t*,°C	*T*, K=(t,°C+273,15)	*P*, mm Hg	*P*, torr	ln *P*	1/*T*
1						
2						
.						
.						
.						

Notă: Dacă se folosește un manometru cu mercur cu ramură deschisă, atunci presiunea de vapori a lichidului se calculează cunoscînd valoarea presiunii barometrice P_{ext}, adică: $P=P_{ext}-(h_2-h_1)$.

Pe baza datelor experimentale obținute se trasează dependențele grafice P—T și ln P—$(1/T)$. Din panta dreptei obținute, în coordonatele ln P—$(1/T)$, se calculează valoarea căldurii latente molare de vaporizare pentru lichidul dat, aceasta fiind o valoare medie pentru domeniul dat de temperatură. Datele experimentale pot fi prelucrate statistic, după ecuațiile de regresie ale unei drepte de forma $y=mx+n$, unde: $y=\ln P$, $x=1/T$; $m=-\Delta H_{m,vap}/R=$

$= -A$; $n = C$. Valorile cele mai probabile ale parametrilor dreptei m şi n se vor calcula cu ecuaţiile:

$$m = \frac{N\Sigma x_i y_i - \Sigma x_i \Sigma y_i}{N\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2} = -A; \quad n = \frac{\Sigma x_i^2 \Sigma y_i - \Sigma x_i \Sigma x_i y_i}{N\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2} = C \qquad (I.154)$$

unde N reprezintă numărul de determinări experimentale. Valoarea $\Delta H_{m,vap} = -m \cdot R$, obţinută în acest fel, se compară cu cea determinată prin metoda grafică şi cea din tabelele de date şi se calculează eroarea în fiecare caz în parte. Cunoscând valorile coeficienţilor A şi C, se rescrie ecuaţia de tip $\ln P = -(A/T) + C$ pentru lichidul dat; cu această ecuaţie se poate calcula presiunea de vapori a lichidului dat la orice temperatură din domeniul studiat, în aceleaşi unităţi ca cele folosite la determinarea mărimilor A şi C.

2. Metoda statică. Această metodă presupune realizarea unei instalaţii în care lichidul de studiat este menţinut succesiv la temperaturi selectate, măsurând presiunea pe care o exercită vaporii săi saturaţi la această temperatură. Schiţa unei asemenea instalaţii folosită pentru un lichid uşor volatil (de exemplu eter etilic) este prezentată în figura I.40. Lichidul de cercetat se introduce într-un balon *1*, imersat într-o baie de termostatare *2*. Prin dopul balonului este introdus un termometru *3*, iar comunicarea cu manometrul *8* se face printr-un tub prevăzut cu un robinet *4*. Vasul tampon *7*, legat la instalaţie, este prevăzut cu o ramificare *6* pentru legătura cu pompa de vid şi cu o alta pentru legătură cu aerul *5*.

Aerul din instalaţie se evacuează prin legarea sistemului la o pompă de vid, robinetul *6* fiind deschis, iar robinetele *4* şi *5* închise. Apoi se închide robinetul *6* şi se deschide robinetul *4*, ceea ce

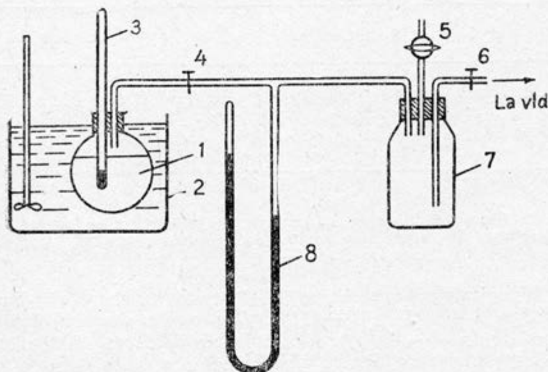


Fig. I.40. Schiţa unui aparat pentru determinarea presiunii de vapori a unui lichid (metoda statică)

permite vaporilor de eter să pătrundă în sistem. Operaţia se repetă de mai multe ori. Vasul cu eter se plasează în baia în care se prepară un amestec răcitor de gheaţă şi apă, se lasă cca 30 min până la stabilizarea temperaturii şi apoi se deschide robinetul *4* şi, după atingerea echilibrului, se citeşte denivelarea la manometrul cu mercur. Determinările se repetă, după creşterea temperaturii în baie cu cca 3—4 grade de la o măsurătoare la alta, până se ajunge la temperatura camerei, realizându-se astfel 7—8 măsurători.

Se întocmeşte tabelul de date prezentat la lucrarea anterioară, interpretarea rezultatelor realizându-se în acelaşi mod.

Lucrarea 2

Determinarea presiunii de vapori a unui solid. Calculul entalpiei de sublimare

Aspecte teoretice

Substanţele solide au o anumită presiune de vapori la o temperatură dată, iar dependenţa acestei presiuni de temperatură poate fi exprimată prin ecuaţia Clausius-Clapeyron, discutată la echilibrul lichid—vapori, numai că în locul căldurii latente molare de vaporizare intervine căldura latentă molară de sublimare $\Delta H_{m,\text{subl}}$. Diagrama de fază (de echilibru) P—T a unui sistem monocomponent, care nu prezintă mai multe stări alotropice, este dată în figura I.41 şi prezintă trei curbe. Punctul O de întâlnire a celor trei curbe este cunoscut sub denumirea de punct triplu, caracterizat printr-o presiune P_{tr} şi temperatura T_{tr} caracteristică pentru o substanţă dată. La temperatura T_{tr} coexistă cele trei faze ale unei substanţe: solidă (s), lichidă (l) şi gazoasă (g). Ecuaţia Clausius-Clapeyron, dedusă în lucrarea anterioară pentru echilibrul lichid—vapori, devine în acest caz:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{m,\text{subl}}}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + C = -\frac{A}{T} + C \qquad (I.155)$$

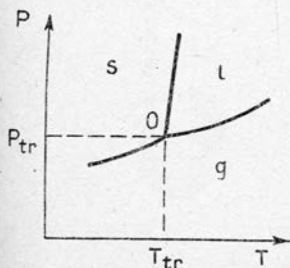


Fig. I.41. Diagrama de fază a unui sistem monocomponent care nu prezintă stări alotropice

unde $A = \Delta H_{m,\text{subl}}/R$, iar $\Delta H_{m,\text{subl}}=\text{const.}$ Măsurând experimental valorile presiunii de vapori a solidului P la mai multe temperaturi T şi reprezentând grafic $\ln P$ în funcţie de $1/T$, conform ecuaţiei (I.155), se obţine o dreaptă, panta dreptei conducând la obţinerea valorii $\Delta H_{m,\text{subl}}$. Dacă se măsoară şi valorile presiunii de vapori a lichidului format, atunci se poate calcula valoarea $\Delta H_{m,\text{vap}}$. Dacă se cunosc valorile $\Delta H_{m,\text{vap}}$ şi $\Delta H_{m,\text{subl}}$, se poate calcula valoarea căldurii latente molare de topire a substanţei solide date:

$$\Delta H_{m,\text{top}} = \Delta H_{m,\text{subl}} - \Delta H_{m,\text{vap}} \qquad \text{(I.156)}$$

Pentru două valori date ale temperaturii şi presiunii ecuaţia (I.150) se adaptează corespunzător echilibrului de sublimare:

$$\ln\,(P_2/P_1) = \Delta H_{m,\text{subl}} \cdot (T_2 - T_1)/R\,T_1 T_2 \qquad \text{(I.157)}$$

Aparatura şi modul de lucru

Pentru determinarea presiunii de vapori a unei substanţe solide, urmată de determinarea presiunii de vapori a lichidului format, la încălzirea solidului până la atingerea temperaturii sale de topire, se poate utiliza metoda dinamică (instalaţia este prezentată schematic în figura I.42). În balonul *1* se introduce substanţa de studiat (de exemplu antrachinonă), mercurul termometrului *2* fiind acoperit cu substanţă. Prin tubul *3* se face legătura cu vasul tampon *4* şi cu manometrul cu mercur *5*. Robinetele R_1 şi R_2 fac legătura instalaţiei cu pompa de vid sau cu atmosfera. Prin cuplarea instalaţiei la pompa de vid se evacuează aerul din instalaţie până

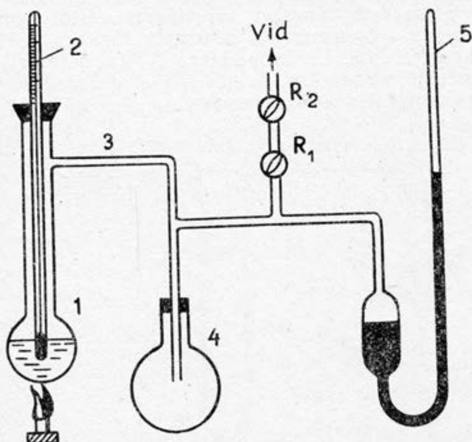


Fig. I.42. Schema instalaţiei pentru determinarea presiunii de vapori a unei substanţe (metoda dinamică)

la o presiune cât mai mică (câțiva cm Hg). Robinetul R_1 se închide, iar prin rotirea corespunzătoare a robinetului R_2 se face legătura dintre pompa de vid și atmosferă. Se încălzește apoi substanța solidă din vasul *1*, cât mai uniform posibil, urmărind variația temperaturii la termometrul *2*. Temperatura va crește până în momentul în care presiunea de vapori a substanței egalează presiunea din instalație, după care rămâne constantă. Se notează această valoare a temperaturii și în același moment se citește și presiunea la manometrul *5*.

Se va face o nouă determinare, la o presiune mai mare, prin admisia unei cantități de aer în instalație prin intermediul robinetelor R_1 și R_2 care se țin deschise un timp foarte mic, astfel încât denivelarea să varieze cu câțiva mm Hg. Se continuă încălzirea și se urmărește temperatura, valoarea acesteia crescând din nou, până la atingerea unui nou echilibru, când valoarea temperaturii și a presiunii rămân constante. Se notează această nouă pereche de valori P—T. Citirile se continuă până când presiunea ajunge la o valoare de cca 500 mm Hg. Intre timp substanța solidă se topește astfel încât, din acest moment, se citește presiunea de vapori a substanței lichide, procedând ca mai sus.

Interpretarea rezultatelor

Datele experimentale se centralizează într-un tabel care conține t (°C), T (K), P (torr), ln P și $1/T$, iar pe baza acestora:

— se trasează graficul P—T;

— se reprezintă grafic ln P în funcție de $1/T$, când se obțin două drepte, cu pante diferite, corespunzătoare solidului și, respectiv, lichidului; din panta acestor drepte se determină valorile $\Delta H_{m,\text{subl}}$ și $\Delta H_{m,\text{vap}}$;

— se determină valorile coeficienților A și C și se scriu ecuațiile de tipul $\ln P = -(A/T) + C$ pentru solid și pentru lichid;

— se procedează la obținerea mărimilor deduse mai sus prin metoda grafică, aplicând și metoda celor mai mici pătrate și se compară cele două seturi de valori;

— se calculează $\Delta H_{m,\text{top}}$, din $\Delta H_{m,\text{vap}}$ și $\Delta H_{m,\text{subl}}$.

B. Sisteme bicomponente

B.1. ECHILIBRUL LICHID—VAPORI PENTRU SISTEME BINARE CU COMPONENȚI TOTAL MISCIBILI. DIAGRAME IZOBARE ȘI IZOTERME LA SISTEME IDEALE ȘI NEIDEALE

Să considerăm un sistem binar ai cărui componenți se amestecă în orice proporție în fază lichidă, conținând o fază lichidă și una gazoasă, aflate în echilibru. Conform legii fazelor (vezi (I.130)), rezultă că numărul gradelor de libertate (varianța sistemului) va

fi în acest caz: $G_L = C - \Phi + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$. Dacă se menține constantă temperatura (sau presiunea), atunci sistemul este monovariant, adică: $G_L = 2 - 2 + 1 = 1$ și deci la o temperatură dată (sau presiune dată), presiunea de vapori (sau temperatura de fierbere) va avea o valoare bine determinată pentru o soluție de o compoziție dată.

Dacă interacțiunile dintre două molecule diferite (1 și 2) sunt de aceeași tărie ca cele dintre moleculele de același tip, atunci amestecarea celor două lichide nu este însoțită, practic, de o variație de volum sau de entalpie (soluții perfecte). În acest caz, presiunile parțiale de vapori ale celor doi componenți sunt exprimate prin ecuațiile (I.136), iar presiunea totală a soluției va fi suma celor două presiuni parțiale, adică:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 X_1 + P_2^0 X_2 = P_2^0 + X_1 (P_1^0 - P_2^0) \qquad \text{(I.158)}$$

Dacă se reprezintă grafic mărimile P_1, P_2 și P în funcție de compoziția fazei lichide X_1, atunci, conform ecuațiilor (I.136) și (I.158), se obțin dependențe liniare pentru temperatură constantă, numite diagrame izoterme (figura I.43). Întrucât concentrația fazei lichide este reprezentată prin fracțiile molare X_1 și X_2, iar compoziția fazei de vapori este diferită de compoziția fazei lichide, fracțiile molare corespunzătoare sunt X_1' și X_2'. Considerând că vaporii se comportă ca un amestec de gaze ideale, compoziția fazei gazoase va fi:

$$X_1' = P_1/P \text{ și } X_2' = P_2/P \qquad \text{(I.159)}$$

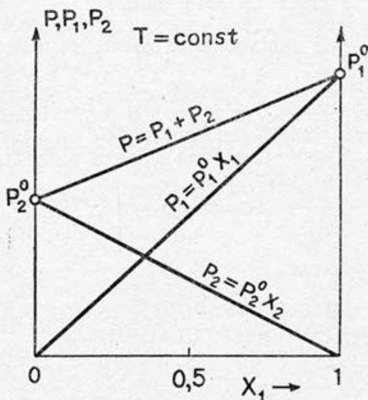


Fig. I.43. Diagrama izotermă pentru o soluție perfectă (componentul 1 este mai volatil decât 2)

Soluția lichidă fiind cu comportare perfectă ($P_1=P_1^0X_1$ și $P_2=P_2^0X_2$), rezultă că:

$$X'_1=P_1^0\cdot X_1/P \text{ și } X'_2=P_2^0\cdot X_2/P \qquad (I.160)$$

sau:

$$X'_1/X_1=P_1^0/P \text{ și } X'_2/X_2=P_2^0/P \qquad (I.161)$$

Deoarece, în cazul prezentat, $P_1^0>P$ și $P_2^0<P$, pe tot domeniul de concentrație, rezultă că $X'_1>X_1$ și $X'_2<X_2$, adică faza de vapori este mai bogată în component mai volatil (componentul 1) decât faza lichidă cu care este în echilibru. Aceasta stă la baza operației de separare a componenților 1 și 2 prin distilare.

Pentru o presiune dată, temperatura de fierbere a unei soluții lichide T_f, se modifică în mod continuu o dată cu compoziția, iar reprezentarea corespunzătoare în coordonate T_f—X_1 este tocmai diagrama izobară a sistemului studiat. Pentru o soluție binară perfectă temperatura de fierbere a soluției scade în mod continuu o dată cu creșterea fracției molare X_1, de la $T_{f,2}$ — temperatura de fierbere a lichidului greu volatil în stare pură, până la $T_{f,1}$ — temperatura de fierbere a lichidului mai volatil (ușor volatil) în stare pură, dacă presiunea exterioară P_e este constantă. Într-adevăr, deoarece, conform definiției, la temperatura de fierbere presiunea de vapori a soluției P este egală cu presiunea exterioară P_e, din ecuația (I.158), se obține:

$$X_1=(P_e-P_2^0)/(P_1^0-P_2^0) \qquad (I.162)$$

La o temperatură T_f, cuprinsă între $T_{f,1}$ și $T_{f,2}$, presiunile de vapori ale celor doi componenți în stare pură au valori bine definite (valori ce pot fi găsite în tabelele de date sau se calculează conform dependenței presiunii de vapori a unui lichid pur de temperatură) astfel încât, din ecuația (I.162) se poate calcula, pentru o presiune exterioară dată, compoziția soluției lichide corespunzătoare X_1. Cu aceste valori se trasează curba de fierbere: $T_f=T_f\ (X_1)$. Fracția molară a componentului 1 în faza de vapori X'_1 se calculează cu ecuația:

$$X'_1=P_1/P_e=P_1^0\cdot X_1/P_e \qquad (I.163)$$

și deci se poate construi și curba de condensare $T_f=T_f\ (X'_1)$.

În figura I.44 se prezintă diagrama izobară pentru un sistem binar cu comportare perfectă. Din diagramă se observă că, trasând o izotermă la o valoare dată T_f (exprimată prin linia orizontală AB), aceasta va intersecta ambele curbe de echilibru, intersecția cu curba de fierbere conducând la o anumită valoare X_1 (exprimată prin punctul C), iar intersecția cu curba de condensare la o anumită valoare X'_1 (exprimată prin punctul D). Valorile X_1 și X'_1 astfel obținute exprimă compoziția fazei lichide și, respectiv, a fazei de vapori, în echilibru cu aceasta, la temperatura dată T_f.

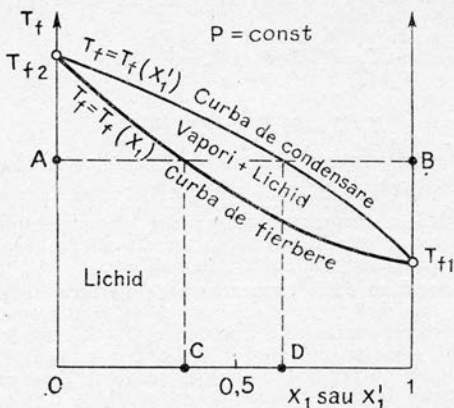


Fig. I.44. Diagrama izobară a unui sistem binar cu comportare perfectă

Diagrama izobară temperatură—compoziţie poate fi utilizată pentru analiza procesului de distilare fracţionată a unei soluţii binare perfecte, permiţând calculul numărului teoretic de talere ale unei coloane de distilare. Pentru asemenea calcule se poate utiliza şi diagrama izobară care reprezintă fracţia molară a unui component în faza de vapori (X'_1) în funcţie de fracţia sa molară în faza lichidă (X_1), reprezentată în figura I.45. Din această diagramă se poate determina numărul de talere teoretice ale unei coloane de distilare ca fiind numărul de trepte *1*; *2*; *3*; *4*; *5* evaporare—condensare, necesar pentru a ajunge de la compoziţia iniţială, reprezentată prin X_1^A, la cea propusă X_1^B. In timp ce diagonala pătratului corespunde la $X_1'=X_1$, curba exprimă faptul că, pentru soluţii perfecte, fracţia molară a componentului mai volatil, în faza de vapori X_1' este mai mare decât valoarea fracţiei sale molare în faza lichidă X_1.

Legităţile simple, exprimate de ecuaţiile şi dependenţele grafice discutate mai sus, sunt respectate doar de soluţiile obţinute din componenţi cu structură apropiată (de exemplu: clobenzen—brombenzen, *n*-octan—izooctan).

Majoritatea soluţiilor se abat însă de la proprietăţile soluţiilor perfecte, componenţii soluţiei diferind mult din punct de vedere chimic şi acestea sunt denumite soluţii neideale (reale). Pentru aceste soluţii presiunile parţiale de vapori ale componenţilor şi presiunea (totală) de vapori a soluţiei diferă de valorile calculate cu ecuaţiile de la soluţiile perfecte, prezentând abateri pozitive sau negative de la idealitate. Abateri pozitive de la idealitate ($P_1>P_1^0\cdot X_1$;

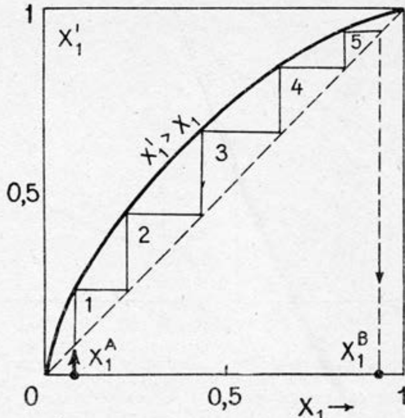


Fig. I.45. Diagrama X_1'—X_1 pentru o soluţie perfectă (componentul 1 este cel uşor volatil)

$P_2 > P_2^0 \cdot X_2$ şi $P > (P_1^0 \cdot X_1 + P_2^0 X_2)$ apar la sistemele la care: a) unul sau ambii componenţi sunt polari; b) sunt prezente asociaţii moleculare între moleculele de acelaşi tip sau disociaţii electrolitice; c) sunt diferenţe mari între dimensiunile celor două tipuri de molecule. O astfel de comportare se întâlneşte la sistemele: benzen—acetonă, benzen—etanol, sulfură de carbon—acetonă, tetraclorură de carbon—metanol, soluţii de polimeri. În cazul în care între moleculele de tip diferit se formează asociaţii moleculare (de exemplu legături de hidrogen), atunci abaterea de la idealitate este negativă. O asemenea abatere de la idealitate prezintă sistemele: acetonă—cloroform, eter etilic—cloroform, piridină—apă etc.

În figura I.46 se prezintă cazul unei soluţii neideale cu abateri pozitive de la idealitate, în varianta în care presiunea totală de vapori variază monoton cu compoziţia fazei lichide. Cazul soluţiei neideale, cu abateri negative de la idealitate, este prezentat în fig. I.47.

Dacă presiunea de vapori a soluţiei variază monoton între presiunile de vapori ale celor doi componenţi puri, atunci diagrama izobară T_f—X_1 (sau X_1') şi diagrama X_1—X_1' au acelaşi aspect ca în cazul soluţiilor perfecte: temperatura de fierbere a acestor soluţii este cuprinsă între temperaturile de fierbere ale celor doi componenţi în stare pură. Pentru aceste soluţii faza de vapori este mai bogată în componentul mai volatil decât soluţia lichidă, ca şi la soluţiile perfecte, iar prin distilarea fracţionată a unor asemenea soluţii de orice concentraţie, se obţine ca distilat componentul mai volatil şi

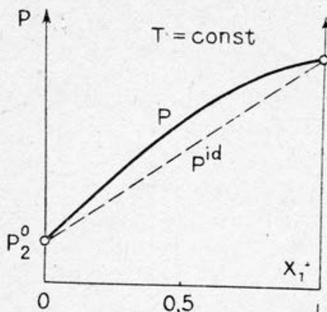


Fig. I.46. Diagrama presiune de vapori—compoziția fazei lichide pentru o soluție neideală cu abateri pozitive de la idealitate

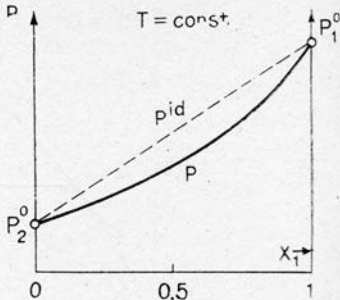


Fig. I.47. Diagrama presiune de vapori—compoziția fazei lichide pentru o soluție neideală cu abateri negative de la idealitate

ca reziduu o soluție mai bogată în componentul mai greu volatil.

Pentru unele sisteme cu comportare neideală curba presiunii de vapori prezintă un maximum (sau un minimum) și, respectiv, curba temperaturii de fierbere prezintă un minimum (sau un maximum), ceea ce corespunde existenței unui azeotrop.

Lucrarea 1

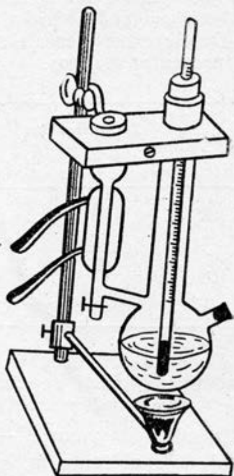
Construirea diagramei izobare a sistemului acetonă—benzen

Se vor determina experimental, la presiunea atmosferică, temperaturile de fierbere ale unor soluții binare acetonă (1) — benzen (2), de diverse compoziții, precum și compoziția fazei de vapori și a fazei de lichide corespunzătoare. Din aceste date se va trasa diagrama de echilibru lichid—vapori în coordonatele temperatură de fierbere—compoziția fazei lichide (și compoziția fazei de vapori). Se vor compara valorile obținute experimental cu cele calculate, în ipoteza comportării ideale a amestecului studiat, utilizând ecuațiile prezentate în paragraful anterior.

Aparatura utilizată este schițată în figura I.48 și constă dintr-o instalație specială de distilare care conține un balon pentru soluție prevăzut cu două gâturi, o cameră pentru vapori în care se află un termometru, adecvat domeniului de măsură a temperaturii, un refrigerent pentru condensarea fazei de vapori, având un robinet pentru culegerea condensatului. Încălzirea soluției până

la fierbere se poate face cu un încălzitor electric introdus în soluție sau cu o sursă exterioară de încălzire. Este necesară o izolare termică a spațiului cu vapori, pentru a evita fenomenele de supra- sau subrăcire.

În balonul pentru probă se introduc cca 50 ml acetonă și se determină punctul său de fierbere la presiunea exterioară dată ($P_e = 760$ torr), care este tocmai valoarea $T_{f,1}$ (corespunzătoare la $X_1 = 1$). Se adaugă apoi, prin gâtul lateral al balonului, 1 ml de benzen peste cantitatea de acetonă existentă în balon, se asamblează instalația și apoi se aduce lichidul la fierbere. Când temperatura a atins o valoare care se menține constantă, înseamnă că s-a realizat echilibrul lichid—vapori pentru soluția dată și se notează valoarea T_f. Urmează determinarea compoziției celor două faze, aflate în echilibru la temperatura T_f, luând probe de cca 1 ml din reziduu și din distilat; pentru aflarea compoziției fazei lichide (exprimată prin X_1) se ia o probă din lichidul rămas în balonul de distilare (prin gâtul lateral), iar pentru determinarea compoziției fazei de vapori, egală cu cea a condensatului obținut (exprimată prin X_1'), se ia o probă din rezervorul refrigerentului (prin deschiderea robinetului existent la partea sa inferioară).


Fig. I.48. Aparat pentru studiul echilibrului lichid-vapori în sisteme binare

Pentru determinarea compoziției celor două faze, se măsoară experimental indicii de refracție ai lichidelor care constituie cele două faze și, utilizând o curbă etalon indice de refracție—compoziție (exprimată prin valoarea fracției molare a acetonei în amestec), se citesc valorile fracțiilor molare ale acetonei în faza lichidă X_1 și în faza de vapori X_1'. Curba etalon se trasează, în prealabil măsurând indicii de refracție pentru soluții de acetonă—benzen de compoziții strict cunoscute, precum și pentru cei doi componenți puri. Utilizarea analizei refractometrice are avantajul de a fi rapidă, necesitând și cantități mici de substanțe.

Se repetă determinările utilizând cantități crescânde de benzen care se adaugă la amestecul deja existent în vasul cu soluție. Pentru a efectua determinări la valori mari ale fracției molare a benzenului, se procedează la o a doua serie de experiențe, pornind de la benzen pur când se determină valoarea $T_{f,2}$. Se adaugă apoi cantități crescânde de acetonă (1 ml, 3 ml etc.), determinându-se T_f corespunzătoare acestor sisteme. Prin cele două serii de experi-

ențe se acoperă tot domeniul de compoziție (cca 10 soluții) pentru sistemul acetonă—benzen.

Datele experimentale se vor centraliza sub forma unui tabel ca cel prezentat mai jos.

Nr. det.	Temperatura de fierbere t_f, °C	Indice de refracție n al reziduului	Compoziția reziduului X_1	Indice de refracție n' al distilatului	Compoziția distilatului X_1'
1					
2					
.					
.					
.					
12					

Pe baza acestor date se trasează curba de fierbere și curba de condensare, adică se construiește diagrama izobară $T_f—X_1$ (sau X_1') corespunzătoare sistemului acetonă—benzen. De asemenea se trasează diagrama $X_1—X_1'$ pentru sistemul dat și se interpretează rezultatele obținute în legătură cu posibilitatea de separare prin distilare a celor doi componenți.

Pe de altă parte, se calculează mărimile necesare trasării diagramei izobare a acestui sistem, în ipoteza comportării ideale. Pentru aceasta se aleg valori ale temperaturii, cuprinse între temperaturile de fierbere ale acetonei (58°C) și benzenului (80,1°C) și se calculează presiunile de vapori ale celor doi componenți în stare pură, la fiecare dintre aceste temperaturi, conform ecuațiilor:

$$\text{acetonă (1)} : \ln P_1^0 = -\frac{3655{,}675}{T} + 17{,}736$$

$$\text{benzen (2)} : \log P_2^0 = 6{,}90522 - \frac{1211{,}215}{t + 220{,}87}$$

unde presiunea se obține în mm Hg, temperatura t fiind exprimată în °C, iar T în K. Cunoscând P_1^0 și P_2^0 la o temperatură dată T_f și știind că $P = P_e = 760$ torr, se pot calcula valorile X_1 (ecuația (I.162)) și X_1' (ecuația (I.163)). Cu aceste perechi de valori $T_f—X_1$ (și X_1') se trasează diagrama izobară a sistemului acetonă—benzen, în ipoteza comportării ideale. Se compară datele obținute prin calcul cu cele experimentale și se trage concluzia privind abaterea comportării sistemului de la idealitate.

Lucrarea 2

Diagrama izobară a unui sistem binar cu azeotrop. Calculul coeficienţilor de activitate în sistemul alcool etilic—benzen

Pentru unele soluţii binare cu comportare neideală cu abateri pozitive de la idealitate curba presiunii totale de vapori a soluţiei prezintă un maximum (punctul *M* din figura I.49), un exemplu de acest gen fiind sistemul alcool metilic—cloroform. Unele soluţii neideale cu abateri negative de la idealitate prezintă un minimum în diagrama presiune—compoziţie (punctul *m* în figura I.50), o compoziţie de acest fel manifestând sistemul acetonă—cloroform. Pentru punctul de maximum *M*, respectiv pentru punctul de minimum *m*, vaporii au aceeaşi compoziţie ca şi lichidul din care au provenit ($X_1=X_1'$) şi sistemul se numeşte azeotrop. Dacă curbele presiunii de vapori prezintă un maximum, respectiv un minimum (pentru care $X_1=X_1'$), curbele de fierbere şi de condensare vor prezenta, la această concentraţie specifică azeotropului, un minimum, respectiv un maximum, comun pentru ambele curbe (figurile I.51 şi I.52). Punctul de maximum, respectiv minimum, în curbele $T_f—X_1$ (sau X_1'), corespunde compoziţiei amestecului azeotrop, amestec care fierbe la o temperatură constantă, bine definită. In timpul fierberii unui amestec de lichide cu compoziţie azeotropă temperatura rămâne constantă şi nu se schimbă compoziţia soluţiei, asemănător cu cazul în care se fierbe un lichid pur. Pentru sistemele la care presiunea totală de vapori prezintă un maximum, iar curba de fier-

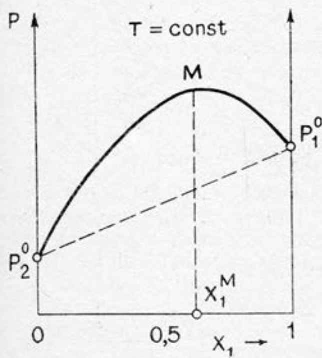


Fig. I.49. Diagrama izotermă pentru un sistem cu abateri pozitive care prezintă azeotrop

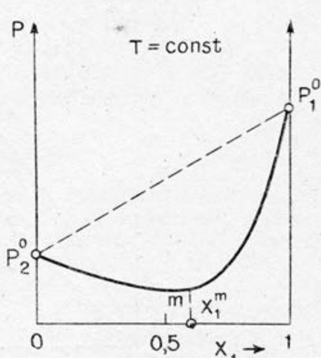


Fig. I.50. Diagrama izotermă pentru un sistem cu abateri negative care prezintă azeotrop

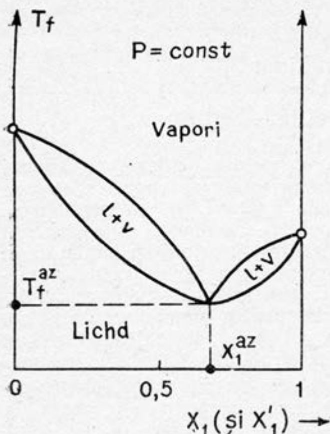


Fig. I.51. Diagrama izobară T_f—X_1 (și X_1') cu punct de minimum

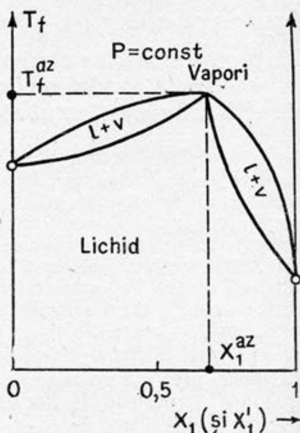


Fig. I.52. Diagrama izobară T_f—X_1 (și X_1') cu punct de maximum

bere și curba de condensare prezintă un minimum, la aceeași compoziție X_1^M, diagrama X_1'—X_1 prezintă un punct de inflexiune la aceeași compoziție (fig. I.53). Prezența unui azeotrop are ca rezultat

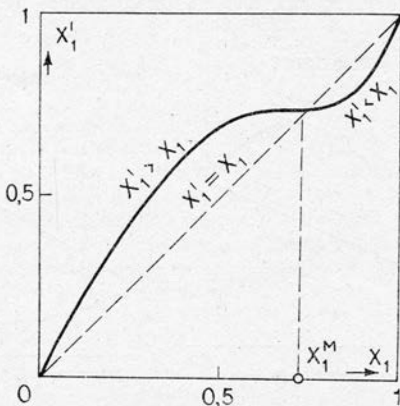


Fig. I.53. Diagrama izobară compoziția vaporilor—compoziția lichidului pentru un sistem cu azeotrop

faptul că cele două lichide nu se mai pot separa prin distilare obişnuită; în acest caz se recurge la aşa-numită distilare azeotropă în care azeotropul iniţial se «sparge» prin adăugarea unui al treilea component (antrenantul), care modifică volatilitatea relativă a componenţilor în amestec.

Pentru soluţia binară neideală dată, conform ecuaţiei (I.138), se poate scrie:

$$P_1 = K_1 \cdot \gamma_1 \cdot X_1 \text{ şi } P_2 = K_2 \cdot \gamma_2 \cdot X_2 \qquad (I.164)$$

$$P = P_1 + P_2 = K_1 \cdot \gamma_1 \cdot X_1 + K_2 \cdot \gamma_2 \cdot X_2 \qquad (I.165)$$

unde valorile numerice K_i şi γ_i depind de alegerea sistemului de referinţă. În ipoteza alegerii unui sistem de referinţă simetric (componenţii puri corespunzători), ecuaţiile (I.164) şi (I.165) devin:

$$P_1 = P_1^0 \cdot \gamma_1 \cdot X_1 \text{ şi } P_2 = P_2^0 \cdot \gamma_2 \cdot X_2 \qquad (I.166)$$

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 \cdot \gamma_1 \cdot X_1 + P_2^0 \cdot \gamma_2 \cdot X_2 \qquad (I.167)$$

Din ecuaţiile (I.166) rezultă posibilitatea de determinare a valorilor coeficienţilor de activitate a celor doi componenţi, γ_1 şi γ_2:

$$\gamma_1 = P_1/P_1^0 \cdot X_1 \text{ şi } \gamma_2 = P_2/P_2^0 \cdot X_2 \qquad (I.168)$$

Dar presiunile parţiale se pot scrie în funcţie de presiunea totală a soluţiei şi fracţiile molare ale celor doi componenţi în faza de vapori (vezi (I.159)), astfel încât:

$$\gamma_1 = P \cdot X_1'/P_1^0 \cdot X_1 \text{ şi } \gamma_2 = P \cdot X_2'/P_2^0 \cdot X_2 \qquad (I.169)$$

Deci la o presiune dată P şi o temperatură dată T, la care se cunosc valorile P_1^0 şi P_2^0, valorile γ_1 şi γ_2 depind de compoziţia fazelor în echilibru.

Pentru un amestec azeotrop, fracţia molară a fiecărui component are aceeaşi valoare în faza lichidă şi în faza de vapori ($X_1 = X_1'$ şi $X_2 = X_2'$) şi ca urmare, conform ecuaţiei (I.169), coeficienţii de activitate $\gamma_{1,az}$ *şi* $\gamma_{2,az}$ pentru soluţia azeotropă sunt redaţi de ecuaţiile:

$$\gamma_{1,az} = P/P_1^0 \text{ şi } \gamma_{2,az} = P/P_2^0 \qquad (I.170)$$

Coeficienţii de activitate sunt funcţii de concentraţie, temperatură şi presiune, dar, pentru o soluţie binară de neelectrolit dependenţa de concentraţie poate fi adesea reprezentată într-o bună aproximaţie, prin ecuaţia van Laar scrisă sub forma:

$$\log \gamma_1 = \frac{A_1}{\left[1 + \frac{A_1}{A_2} \cdot \frac{X_1}{X_2}\right]^2} \text{ şi } \log \gamma_2 = \frac{A_2}{\left[1 + \frac{A_2}{A_1} - \frac{X_2}{X_1}\right]^2} \qquad (I.171)$$

unde coeficienţii van Laar A_1 şi A_2 sunt funcţii de temperatură şi presiune. Variaţiile de presiune au o influenţă destul de mică, de-

pendenţa de temperatură fiind ceva mai mare; dar pe un domeniu de 10 sau 20 de grade nici parametrul temperatură nu va influenţa decât foarte puţin valoarea coeficientului de activitate. Dacă s-ar cunoaşte valorile A_1 şi A_2, atunci ecuaţiile (I.171) ar permite calculul rapid al coeficienţilor γ_1 şi γ_2 pentru diferite soluţii. Valorile A_1 şi A_2 se pot afla, dacă se cunoaşte o pereche de valori γ_1 şi γ_2 pentru o soluţie dată. Astfel, calculând γ_1 şi γ_2 cu ecuaţia (I.170) pentru soluţia cu compoziţie azeotropă (de o compoziţie X_1 cunoscută), se pot calcula valorile coeficienţilor van Laar din ecuaţia (I.171).

Experimental se va analiza sistemul alcool etilic (1)—benzen (2) care prezintă un azeotrop. Se vor determina punctele de fierbere ale benzenului şi alcoolului etilic, precum şi ale unor soluţii de alcool etilic şi benzen de diverse compoziţii, analizând şi compoziţia fazelor în echilibru. Pentru aceste determinări se utilizează aparatura şi metodica experimentală descrisă în lucrarea anterioară.

Cunoscând temperaturile de fierbere T_f şi compoziţiile fazei lichide X_1 şi ale fazei de vapori X_1', se procedează la interpretarea datelor obţinute:

— se trasează diagrama T_f—X_1 (şi X_1') obţinută pe baza datelor experimentale şi se determină poziţia azeotropului (temperatura de fierbere şi compoziţia);

— se construieşte diagrama X_1—X_1' şi se citeşte, la intersecţia curbei experimentale cu diagonala ($X_1 = X_1'$), compoziţia azeotropului care corespunde minimului din diagrama izobară;

— se calculează coeficienţii de activitate ai celor doi componenţi pentru amestecul azeotrop (vezi (I.170)), cunoscând că $P = P_e = 760$ torr, iar ecuaţiile de dependenţă a presiunilor de vapori ale celor doi componenţi cu temperatura sunt:

alcool etilic (1) $$\log P_1^0 = 8{,}11576 - \frac{1595{,}76}{t + 226{,}5}$$

benzen (2) $$\log P_2^0 = 6{,}90522 - \frac{1211{,}215}{t + 220{,}87}$$

unde presiunea este exprimată în mm Hg, iar t în grade Celsius;

— se calculează valorile coeficienţilor van Laar A_1 şi A_2, utilizând ecuaţia (I.171), în care se cunoaşte perechea de valori γ_1 şi γ_2, corespunzătoare unei anumite valori X_1 (caracteristică amestecului azeotrop) (vezi punctul anterior);

— se scriu ecuaţiile van Laar pentru cei doi componenţi şi se calculează apoi valorile γ_1 şi γ_2 corespunzătoare diverselor soluţii; se compară valorile astfel obţinute cu cele calculate cu ecuaţia (I.169), care presupune cunoaşterea compoziţiei vaporilor, operaţie mai greu de realizat cu exactitatea necesară;

— se discută posibilitatea de separare a celor doi componenţi prin distilare.

Sugestii pentru alte lucrări

Se propune analiza echilibrului lichid—vapori pentru sistemul acetonă—cloroform, utilizând acelaşi procedeu experimental ca cel descris mai sus.

Lucrarea 3

Determinarea masei molare a unei substanţe nevolatile prin măsurători ebulioscopice

Se propune determinarea masei molare a unui solvit nevolatil, măsurând experimental creşterea temperaturii de fierbere a soluţiei faţă de temperatura de fierbere a solventului pur corespunzător.

Aspecte teoretice

Dacă se dizolvă un solvit nevolatil (2) într-un solvent (1), se constată experimental că presiunea de vapori a soluţiei obţinute este mai mică decât cea a solventului pur. Ca urmare, temperatura de fierbere a soluţiei T_f este mai mare decât cea a solventului pur corespunzător $T_{f,1}$, ambele temperaturi fiind măsurate la aceeaşi presiune exterioară. Deoarece substanţa dizolvată este nevolatilă, atât în cazul solventului pur, cât şi în cazul soluţiei, faza de vapori este formată numai din vaporii solventului. Dacă soluţia este suficient de diluată, atunci comportarea sa se supune legii lui Raoult, iar fracţia molară a solventului în soluţie X_1 este corelată de entalpia molară de vaporizare a solventului $\Delta H^0_{m,vap.\,1}$, la punctul de fierbere T_f al soluţiei prin relaţia:

$$[\partial \ln X_1/\partial T]_P = -\Delta H^0_{m,\,vap,\,1}/RT_f^2 \qquad (I.172)$$

Admiţând că entalpia molară de vaporizare este independentă de temperatură, ecuaţia (I.172) poate fi uşor integrată punând condiţia că, pentru $X_1=1$ (solvent pur), T_f devine $T_{f,1}$ (temperatura de fierbere a solventului pur), când rezultă:

$$\ln X_1 = -\frac{\Delta H^0_{m,\,vap,\,1}}{R}\left(\frac{T_f - T_{f,\,1}}{T_f \cdot T_{f,\,1}}\right) \qquad (I.173)$$

Notând $(T_f - T_{f,1})\Theta_e = \Delta T_f$ şi aproximând că $T_f \cdot T_{f,1} \cong T^2_{f,\,1}$, ecuaţia (I.173) devine:

$$\ln X_1 = -\frac{\Delta H^0_{m,\,vap,\,1}}{RT^2_{f,\,1}}\Theta_e \qquad (I.174)$$

sau:

$$\theta_e = -\frac{RT^2_{f,1}}{\Delta H^0_{m,\,vap,\,1}} \ln X_1 \qquad (I.175)$$

Relaţia (I.175) se poate scrie în funcţie de fracţia molară a substanţei dizolvate X_2; astfel ştiind că $X_1=(1-X_2)$ şi că pentru soluţii diluate $X_1 \gg X_2$, la dezvoltarea în serie a logaritmului ln X_1, se poate reţine doar primul termen, adică ln $X_1 \cong -X_2$. În acest caz relaţia (I.175) se poate scrie:

$$\theta_e = \left(\frac{RT^2_{f,1}}{\Delta H^0_{m,\,vap,\,1}}\right) X_2 \qquad (I.176)$$

Dacă se notează paranteza cu constanta k'_e, adică $k'_e = \dfrac{RT^2_{f,1}}{\Delta H^0_{m,\,vap,1}}$,

ecuaţia (I.176) se poate scrie simplu: (I.177)

$$\theta_e = k'_e \cdot X_2 \qquad (I.178)$$

unde k'_e este o constantă specifică a solventului dat, denumită constantă ebulioscopică. Valoarea sa pentru un anumit solvent se poate deci calcula conform ecuaţiei (I.177). Pe de altă parte, valoarea k'_2 s-ar putea determina pe baza unor măsurători experimentale ale creşterii temperaturii de fierbere θ_e a unei soluţii, pentru care fracţia molară X_2 a substanţei este cunoscută (masa molară M_2 fiind cunoscută pentru substanţa etalon). Pentru soluţii foarte diluate se poate scrie că:

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{(g_2/M_2)}{(g_1/M_1)} \qquad (I.179)$$

unde: g_1 şi g_2 — masa solventului, respectiv a solvitului; n_1 şi n_2 — numărul de moli corespunzător: M_1 şi M_2 — masele molare. Înlocuind valoarea fracţiei molare X_2, dată de ecuaţia (I.179) în relaţia (I.178), se obţine:

$$\theta_e = \frac{RT^2_{f,1}}{\Delta H^0_{m,\,vap,\,1}} \cdot \frac{M_1 \cdot g_2}{g_1 \cdot M_2} \qquad (I.180)$$

Dacă se are în vedere definiţia molalităţii m a unei soluţii, adică:

$$m = \frac{(g_2/M_2)}{g_1} \cdot 1000$$

unde g_1 şi g_2 se exprimă în g, iar M_2 în g/mol, relaţia (I.180) se poate prezenta sub forma:

$$\theta_e = \left[\frac{RT^2_{f,1} \cdot M_1}{\Delta H^0_{m,\,vap,\,1} \cdot 1000}\right]\left[\frac{g_2}{g_1 \cdot M_2} \cdot 1000\right] = k_e \cdot \frac{g_2}{g_1 \cdot M_2} \cdot 1000 \qquad (I.181)$$

sau:

$$\theta_e = k_e \cdot m \qquad \text{(I.182)}$$

unde s-a notat:

$$k_e = \frac{RT_{f,1}^2 \cdot M_1}{\Delta H_{m,\,vap,\,1}^0 \cdot 1000} \qquad \text{(I.183)}$$

Mărimea k_e se numește constantă ebulioscopică molală și este specifică unui solvent dat. In tabelul de mai jos se dau valorile constantei ebulioscopice molale pentru câțiva solvenți uzuali. Valoarea constantei ebulioscopice molale k_e pentru un solvent dat se poate afla prin calcul (ecuația (I.183)) sau prin determinări experimentale, măsurând θ_e pentru soluții ale unor substanțe etalon (cu M_2 cunoscut) în solventul dat (ecuația (I.181)).

Tabelul I.8. Temperatura de fierbere și constanta ebulioscopică molală a unor solvenți uzuali

Solventul	t_f, °C	k_e, grd·molal^{-1}
Apă	100	0,512
Metanol	64,7	0,83
Etanol	75,4	1,22
Acetonă	56,2	1,71
Benzen	80,1	2,53
Cloroform	61,2	3,63
CCl_4	76,50	5,03

Din relația (I.182) se obține semnificația fizică a constantei ebulioscopice molale k_e și anume aceasta reprezintă creșterea ebulioscopică a temperaturii de fierbere a unei soluții cu molalitatea $m=1$, față de temperatura de fierbere a solventului pur corespunzător. Relația (I.181) sugerează posibilitatea determinării masei molare M_2 a substanței dizolvate, pe baza unor măsurători experimentale ale creșterii temperaturii de fierbere θ_e a unei soluții ce conține g_2 grame de substanță dizolvată în g_1 grame de solvent, constanta ebulioscopică molală a solventului k_e fiind cunoscută:

$$M_2 = \frac{1000 \cdot k_e \cdot g_2}{g_1 \cdot \theta_e} \qquad \text{(I.184)}$$

Pentru soluții neideale

$$\theta_e = \Phi \cdot k_e \cdot m \text{ sau } \Phi = \theta_e^{exp}/\theta_e^{id} \qquad \text{(I.185)}$$

unde Φ este coeficientul osmotic și exprimă abaterea de la idealitate.

Aparatură și chimicale

Aparat pentru măsurarea temperaturii de fierbere (ebuliometru), termometru Beckmann, apă distilată, substanță de studiat.

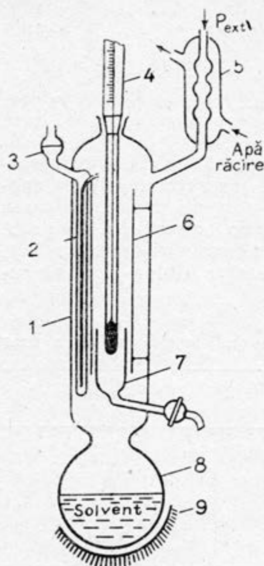


Fig. I.54. Schița unui ebuliometru (varianta I)

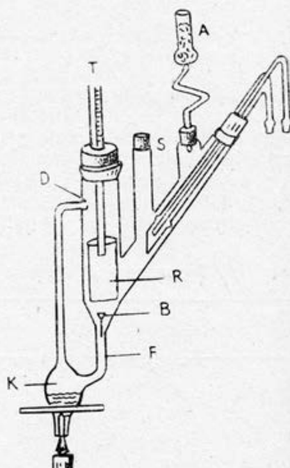


Fig. I.55. Schița unui ebuliometru (varianta II)

Partea experimentală

Se va măsura creșterea temperaturii de fierbere a unor soluții apoase diluate ale substanței de studiat față de punctul de fierbere al apei pure utilizând ebuliometrul prezentat în figura I.54 sau I.55. Într-o astfel de experiență trebuie realizată temperatura de fierbere în sensul său termodinamic, adică temperatura de echilibru între faza lichidă și faza de vapori. Dacă s-ar introduce termometrul într-un lichid care fierbe, temperatura indicată de termometru ar fi mai mare decât temperatura de echilibru, deoarece lichidul de fierbere este supraîncălzit. Prin utilizarea ebuliometrului prezentat în figura I.54 sau în figura I.55 se exclude o supraîncălzire temporară, termometrul fiind introdus într-un amestec de lichid și vaporii săi.

Utilizând ebuliometrul din figura I.54, în balonul *8* se introduce solventul pur care este adus la fierbere prin căldura furnizată de sursa de încălzire *9*. Vaporii se ridică prin tubul exterior *1* și tubul interior *6* și sunt condensați de refrigerentul *5*, pus în legătură cu atmosfera. Presiunea vaporilor din aparat va fi egală cu presiunea atmosferică. Refluxul se scurge pe peretele tubului exterior,

ajungând din nou în balonul *8*. Tubul de protecţie *6* asigură în interiorul său o temperatură care nu este influenţată de pereţii mai reci ai tubului exterior *1*. În bula *3*, se introduce lichidul de cercetat, care poate fi solventul pur sau o soluţie. Aplicând o uşoară suprapresiune, lichidul trece în tubul *2* unde se preîncălzeşte timp de cca 1 min. Aplicând din nou o suprapresiune prin bula *3*, lichidul din tubul *2* este expulzat prin capilara din interiorul său şi ajunge pe tija termometrului *4*, pe care este înfăşurat un fir de bumbac. Pelicula de lichid care se scurge pe tija termometrului ajunge repede la temperatura de echilibru. Lichidul care ajunge din tubul *2* la partea superioară a tijei termometrului are o temperatură puţin mai scăzută decât cea de echilibru, însă prin condensarea vaporilor temperatura peliculei de lichid creşte şi într-o fracţiune de secundă ajunge la valoarea de echilibru. Diluarea soluţiei prin această condensare este neînsemnată, astfel încât se va considera că soluţia care ajunge la bulbul termometrului are aceeaşi concentraţie ca şi cea introdusă în bula *3*. Firul de bumbac înfăşurat pe tija termometrului are rolul de a agita filmul de lichid în curgere şi a-i uniformiza temperatura. Lichidul care se scurge de pe termometru este colectat în cupa *7* şi evacuat pentru a nu ajunge în balonul *8*.

Deoarece pe firul de bumbac de pe tija termometrului şi la partea de jos a tubului *2* este reţinută o anumită cantitate din lichidul utilizat în experienţa anterioară, lichidul care urmează a se analiza va fi trecut de 2—3 ori peste tija termometrului pentru a evita diluarea sau concentrarea sa. Termometrul *4* este un termometru diferenţial de tip Beckmann, divizat în sutimi de grad. Se va măsura creşterea temperaturii de fierbere a unei soluţii apoase faţă de temperatura de fierbere a apei pure θ_e, iar pe baza ecuaţiei (I.184), se va calcula masa molară a substanţei dizolvate. Determinările se vor repeta pentru 5 soluţii de concentraţii diferite, masa molară M_2 obţinându-se ca o medie aritmetică a celor cinci determinări. Mai riguros, masa molară se obţine prin extrapolarea valorilor M_2 la concentraţia egală cu zero, având în vedere că legea Raoult se poate aplica exact numai la diluţie infinită. Cele cinci soluţii ale substanţei de studiat se prepară prin dizolvarea a aproximativ 0,5 g; 1 g; 1,5 g; 2 g; şi 2,5 g (cântărirea se realizează la balanţa analitică) în 25 ml de apă distilată. Se introduce apă distilată în balonul *8* şi se încălzeşte până la fierbere. În bula *3* se introduce, de asemenea, apă distilată, care apoi, prin realizarea unei suprapresiuni, se trimite în tubul *2*, unde este preîncălzită cca 1 min până la temperatura vaporilor. Solventul este apoi evacuat din tubul *2* astfel încât să se scurgă peste bulbul termometrului. Se urmăreşte temperatura şi, atunci când a rămas constantă, se face citirea temperaturii de fierbere a solventului pur $T_{f,1}$. Se introduce apoi în bula *3* soluţia cu substanţa, a cărei masă molară M_2 trebuie determinată şi se procedează ca şi pentru solventul pur, notându-se temperatura de echilibru T_f. Determinarea se repetă pentru toate cele cinci concentraţii.

Diferenţa $T_f - T_{f,1} = \theta_e$ reprezintă creşterea temperaturii de fierbere a soluţiei examinate.

Deoarece în timpul experienței pot varia presiunea atmosferică și deci și temperatura de fierbere, este indicat ca valoarea $T_{f,1}$ să fie verificată după fiecare experiență cu soluție.

La utilizarea ebuliometrului prezentat în figura I.55, solventul se introduce în balonul K și se încălzește până la fierbere. Solventul, împreună cu vaporii săi, trec prin tubul D și stropesc astfel tot timpul rezervorul termometrului T și deci este exclusă o supraîncălzire temporară. Lichidul cade prin tubul F în vasul de fierbere, în timp ce vaporii condensează pe refrigerentul R. Se realizează astfel un circuit închis continuu. Pentru a evita ireversibilitatea trecerii lichidului, în brațul F se găsește un con de frânare B. Substanța se introduce sub formă pastilată prin tubul S. Legătura cu aerul atmosferic se face printr-un tub cu $CaCl_2$ (notat cu A în figură). Aparatul trebuie protejat de curenții de aer care ar aduce erori în determinare. In balonul K se introduce o anumită cantitate de solvent (cu masa g_1) și se încălzește până când se realizează echilibrul lichid—vapori, semnalat prin menținerea constantă a temperaturii la termometrul T. Această valoare este notată cu $T_{f,1}$ și corespunde temperaturii de fierbere a solventului pur, la presiunea exterioară dată. Se adaugă apoi substanța pastilată (masa sa fiind egală cu g_2) și se citește temperatura de fierbere T_f, a soluției obținute, luând aceleași precauții experimentale. Prin introducerea unei noi pastile a substanței studiate, se va obține o soluție de o concentrație mai mare și se va determina temperatura de fierbere a acesteia. Se pot face în continuare soluții de concentrații mai mari, adăugând noi cantități de substanță solidă, pentru care se determină, de asemenea, valorile T_f.

Masa molară a substanței dizolvate se va calcula cu ecuația (I.184) pentru fiecare determinare experimentală și apoi se va face media aritmetică a valorilor obținute. O valoare mai corectă pentru M_2 se poate obține prin extrapolarea la $g_2=0$ a valorilor M_2, obținute pentru diverse determinări, care corespund la valori diferite ale masei de substanță dizolvată g_2.

Notă: Valorile θ_e citite pe scara termometrului Beckmann pentru soluțiile cercetate vor fi corectate cu factorul 1,038, adică:

$$(\theta_e)_{corectat} = (\theta_e)_{citit} \cdot 1{,}038$$

deoarece, la temperaturi în jur de 100°C o parte din mercur este trecut în rezervorul superior și cantitatea de mercur care se dilată este mai mică.

$g_1 = 25 \cdot 0{,}997 = 24{,}9$ g;

$T_{f,1} = \cdots$

Nr. det.	g_2, g	T_f	θ $(T_f - T_{f,1})$, grd	M_2, g/mol	$\overline{M_2}$, g/mol	M_2, g/mol (din graficul $M_2 = f(g_2)$)
1						
.						
.						
.						

B.2. ECHILIBRUL LICHID—VAPORI PENTRU UN SISTEM FORMAT DIN DOUĂ LICHIDE NEMISCIBILE

Lucrarea 4

Determinarea temperaturii de fierbere a unui amestec de lichide nemiscibile și calcularea masei molare a unuia dintre componenți

Aspecte teoretice

Unele lichide au solubilitate reciprocă foarte mică, astfel încât acestea se pot considera, practic, insolubile (nemiscibile). Un amestec de două lichide nemiscibile constă din două faze lichide, constituite din lichidele pure corespunzătoare ca, de exemplu: mercur—apă, sulfură de carbon—apă, clorbenzen—apă. Să considerăm un sistem de două lichide nemiscibile în echilibru cu vaporii săi, care sunt formați din ambii componenți. Pentru un asemenea sistem cu doi componenți, în care sunt în echilibru trei faze (soluțiile conjugate și vaporii), numărul gradelor de libertate este, conform legii fazelor (ecuația (I.130)):

$$G_L = C - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$$

dacă se discută diagramele izoterme (t=const) sau izobare (P=const). Această invarianță a sistemului se traduce în diagramele izoterme prin constanța mărimilor P_1, P_2, P în funcție de compoziție (X_1) sau prin constanța temperaturii de fierbere (în diagrama izobară) în funcție de variabila compoziție (X_1).

Insolubilitatea reciprocă a celor două lichide face ca în sistem componenții să aibă proprietăți din stare pură. Astfel presiunile parțiale de vapori vor fi egale cu presiunile de vapori ale componenților în stare pură ($P_1 \simeq P_1^0$ și $P_2 \simeq P_2^0$), iar presiunea totală va fi dată de suma presiunilor de vapori din stare pură, la temperatura sistemului (vezi (I.139)). Deci presiunea de vapori a unui asemenea sistem de lichide nemiscibile este mai mare decât presiunea de vapori a fiecăruia dintre componenți și valoarea sa rămâne constantă, atât timp cât în sistem sunt prezente cele două faze. Ca urmare și temperatura de fierbere a unui asemenea amestec T_f care, prin definiție, reprezintă temperatura la care presiunea de vapori este egală cu presiunea exterioară, rămâne constantă atât timp cât coexistă ambele lichide nemiscibile în sistem. Deci la fierbere ecuația (I.139) devine:

$$P_{ext} = P = P_1^0 + P_2^0 \quad (I.186)$$

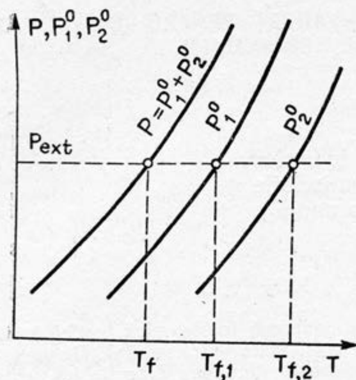


Fig. I.56. Diagrama *P—T* pentru un sistem de două lichide nemiscibile

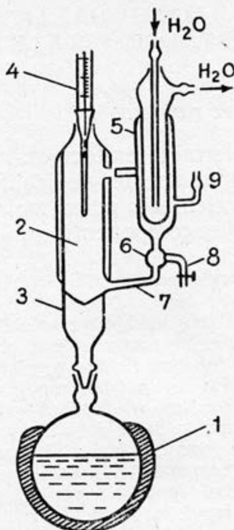


Fig. I.57. Aparat pentru studiul echilibrului lichid—vapori în cazul lichidelor nemiscibile

Temperatura de fierbere a unui sistem format din două lichide nemiscibile este mai mică decât temperaturile de fierbere $T_{f,1}$ şi $T_{f,2}$ ale celor două lichide în stare pură, pentru aceeaşi presiune exterioară P_{ext} (figura I.56): $T_{f,1}>T_f<T_{f,2}$. Această valoare poate fi determinată cunoscând presiunile de valori ale celor două lichide în stare pură P_1^0 şi P_2^0 la diferite temperaturi (direct din date tabelate sau calculate pe baza ecuaţiei Clausius-Clapeyron, discutată la tratarea lichidelor pure).

Dacă vaporii se comportă ca un amestec de gaze perfecte, atunci fracţiile molare ale celor doi componenţi în faza de vapori X_1' şi X_2' se pot scrie astfel:

$$X_1'=P_1^0/P_{ext} \text{ şi } X_2'=P_2^0/P_{ext} \qquad (I.187)$$

Ca urmare:

$$(X_1'/X_2')=(P_1^0/P_2^0) \qquad (I.188)$$

adică, la temperatura de fierbere a amestecului T_f şi presiunea exterioară dată P_{ext}, compoziţia fazei de vapori este constantă. Această constanţă a compoziţiei vaporilor se menţine până când una dintre faze dispare. Explicitând fracţiile molare X_1' şi X_2' în funcţie de masele lichidelor 1 şi 2 în faza de vapori (notate cu m_1' şi m_2') şi masele molare corespunzătoare M_1 şi M_2, ecuaţia (I.188) devine:

$$(m_1'/M_1)/(m_2'/M_2) = P_1^0/P_2^0 \quad (I.189)$$

Din ecuaţia (I.189) rezultă:

$$M_2 = P_1^0 \cdot m_2' \cdot M_1/P_2^0 \cdot m_1' \quad (I.190)$$

adică, dacă se determină experimental masele celor doi componenţi în faza de vapori, la temperatura de fierbere a sistemului de lichide nemiscibile T_f, la care se cunosc presiunile de vapori ale celor doi componenţi în stare pură P_1^0 şi P_2^0, se poate calcula masa molară M_2 a substanţei 2, dacă valoarea M_1 este cunoscută.

Partea experimentală

Se propune studiul termodinamic al sistemului apă (1)—benzen (2) care constituie, practic, două faze lichide nemiscibile. Experimental se determină temperatura de fierbere a amestecului eterogen apă—benzen, utilizând aparatul prezentat în figura I.57. Amestecul apă—benzen se introduce în balonul *1*. Coloana *3* este prevăzută cu un spaţiu cu umplutură *2* pentru a realiza o suprafaţă de contact mai mare între vapori şi fazele lichide. Pentru a evita eventualele pierderi de căldură, partea superioară a coloanei este izolată termic. Termometrul *4* indică temperatura fazei de vapori, iar refrigerentul *5* permite condensarea vaporilor ce conţin ambele substanţe. Un robinet cu trei căi *6*, sudat la partea inferioară a refrigerentului, permite refluxarea condensului în blază prin tubul *7* sau culegerea acestuia într-o pâlnie de separare prin tubul *8*. În instalaţie se menţine presiunea constantă, egală cu cea atmosferică, prin intermediul tubului *9*.

Amestecul de lichide este încălzit până la fierbere (pe o baie de apă sau o manta electrică) şi se aşteaptă realizarea echilibrului lichid—vapori, când se citeşte temperatura corespunzătoare. Robinetul *6*, care a permis refluxarea condensului în blază, este apoi adus în poziţia în care permite colectarea condensului, prin tubul *8*, în pâlnia de separare.

După culegerea unei cantităţi suficiente de condens în pâlnia de separare, aceasta se astupă cu un dop, se lasă să se termostateze la temperatura camerei când se separă cele două faze şi se cântăreşte. Cunoscând masa pâlniei goale, se poate afla, prin diferenţă, masa totală a celor două faze. Prin deschiderea robinetului pâlniei de separare, se elimină faza inferioară, adică lichidul cu densitate mai mare (apa în cazul dat) şi apoi pâlnia se cântăreşte din nou, obţinând masa fazei cu densitate mai mică (benzenul în cazul dat). Desigur că, din aceste date, se poate obţine acum şi masa fazei apoase.

Cunoscând valoarea raportului m_2'/m_1', conform ecuaţiei (I.190), se poate calcula masa molară a fazei organice (faza 2), dacă se cu-

nosc valorile P_1^0 și P_2^0 (din graficul prezentat în figura I.56), la temperatura de fierbere a amestecului de lichide nemiscibile analizat.

B.3. ECHILIBRUL LICHID—LICHID PENTRU SISTEME BINARE

Lucrarea 5

Determinarea solubilității reciproce a două lichide. Diagrame de miscibilitate

Aspecte teoretice

Unele lichide formează amestecuri omogene (sunt miscibile) doar în anumite domenii de concentrație, separate printr-un domeniu (lacună) de nemiscibilitate. Mărimea domeniului de nemiscibilitate a două lichide date depinde de temperatura de lucru. Astfel de sisteme de lichide parțial miscibile sunt amestecurile fenol—apă, eter—apă, nicotină—apă etc.

Dacă amestecarea lichidelor este caracterizată printr-o valoare dată a entalpiei de amestecare ΔH^{am}, cum entropia de amestecare ΔS^{am} este pozitivă, rezultă că semnul energiei Gibbs de amestecare va fi reglat de valoarea temperaturii: $\Delta G^{am} = \Delta H^{am} - T \cdot \Delta S^{am}$, adică pentru unele valori ale temperaturii $\Delta G^{am} < 0$ (lichidele se amestecă spontan), în timp ce pentru alte temperaturi $\Delta G^{am} > 0$ (lichidele formează două faze distincte). Să considerăm că două lichide 1 și 2, aflate la temperatura T_1, se amestecă limitat (figura I.58) astfel încât, în domeniul de concentrație A—B (corespunzător fracțiilor molare X_2^A și X_2^B), se separă în două faze. La o temperatură T_2 domeniul de nemiscibilitate se îngustează, fiind limitat de punc-

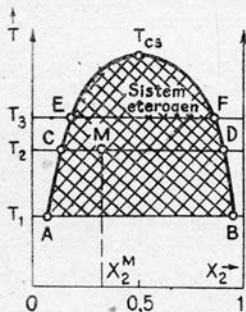


Fig. I.58. Curbă de miscibilitate cu T_{cs}

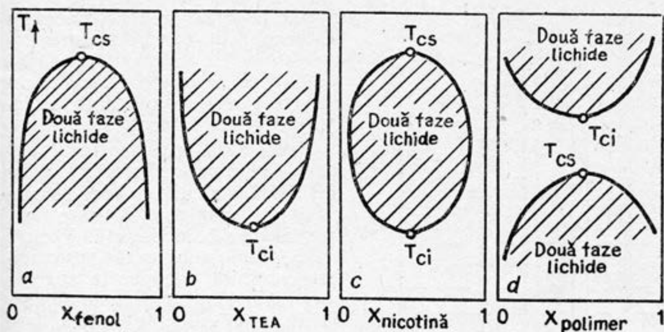


Fig. I.59. Tipuri de curbe de miscibilitate; *a* — fenol—apă; *b* — trietilamină (TEA) apă; *c* — nicotină—apă și *d* — polimer—apă

tele *C* și *D*, iar la temperatura T_3 lacuna de miscibilitate este cuprinsă între *E* și *F*. La temperatura T_{cs} lacuna de miscibilitate dispare, lichidele devenind solubile în orice proporție la temperaturi mai mari decât T_{cs}. Această valoare a temperaturii corespunde punctului (temperaturii) critic superior de miscibilitate. Curba descrisă de punctele $ACET_{cs}FDB$ se numește curbă de solubilitate (miscibilitate). Deci pentru concentrațiile din domeniul hașurat cele două lichide formează un sistem eterogen (amestecul se separă în două faze lichide), iar pentru celelalte concentrații amestecul este omogen, adică cele două lichide sunt total miscibile.

Forma curbelor de miscibilitate temperatură—compoziție depinde de natura și intensitatea forțelor intermoleculare astfel încât, alături de forma prezentată în figura I.58, se întâlnesc în practică alte trei forme, și anume: cu temperatură critică inferioară de solubilitate T_{ci} sau cu ambele temperaturi critice la același sistem, curbele fiind închise sau deschise (figura I.59).

Partea experimentală

Se va trasa curba de solubilitate pentru sistemul fenol—apă, prin măsurarea temperaturii la care devin miscibili cei doi componenți, într-un amestec de o compoziție dată. Solubilitatea reciprocă a celor două substanțe la diferite temperaturi este urmărită utilizând un dispozitiv simplu, prezentat în figura I.60. Eprubeta interioară *3* conține amestecul de studiat și este prevăzută cu un termometru *1* și un agitator *2*. Această eprubetă este introdusă într-o manta de sticlă *4* și, astfel asamblată, se imersează într-o baie de apă *5*. In eprubeta *3* se vor introduce succesiv amestecuri de fenol—apă de

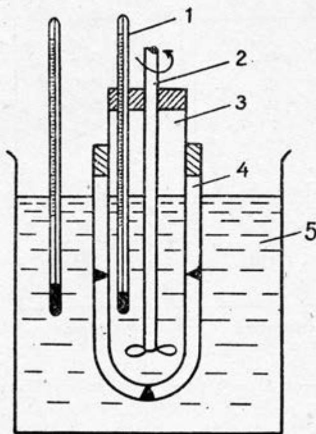


Fig. I.60. Dispozitiv pentru studiul solubilităţii reciproce a două substanţe

diverse compoziţii; pentru aceasta la început în eprubetă se introduce o cantitate cântărită de fenol, peste care se vor adăuga cantităţi crescânde de apă dintr-o biuretă pregătită în acest scop.

Eprubeta *3* cu amestecul eterogen dat se va încălzi până dispar cele două straturi şi apoi se plasează în mantaua *4*, care este imersată pe baia de apă. Răcirea amestecului omogenizat, sub agitare continuă, conduce la apariţia unei opalescenţe care este semnalul apariţiei celei de a doua faze lichide în amestecul dat. Temperatura la care se observă această tulburare a amestecului se notează ca fiind temperatura de separare a lichidelor în două faze (două straturi lichide). Se reia apoi experienţa în sens invers, adică se încălzeşte controlat sistemul de lichide, separat în două straturi, notând temperatura la care sistemul se omogenizează (dispare opalescenţa). Această ultimă valoare trebuie să fie foarte apropiată de valoarea temperaturii obţinute la «dezamestecarea» lichidelor. Se efectuează media celor două valori ale temperaturii şi această valoare medie se va nota alături de compoziţia amestecului studiat. Determinările se repetă pentru amestecuri de alte compoziţii, care să acopere întreg domeniul de amestecare între cei doi componenţi, înregistrându-se valorile temperaturilor de solubilitate corespunzătoare. Se reprezintă grafic temperaturile de miscibilitate în funcţie de compoziţie, obţinându-se, în cazul sistemului fenol—apă, o curbă similară cu cea prezentată în figura I.58. Punctul maxim al acestei curbe corespunde temperaturii critice superioare de miscibilitate pentru sistemul fenol—apă; la valori mai mari decât T_{cs} fenolul şi apa se amestecă în toate proporţiile, în timp ce sub această temperatură se formează două faze. De exemplu, pentru o fracţie molară X_2^M şi temperatura T_2 (punctul *M* din figura I.58), sistemul conţine două faze: o fază are compoziţia caracterizată prin fracţia molară corespunzătoare punctului *C* (adică X_1^C), iar cealaltă fază este caracterizată prin valoarea X_2^D . Aceste faze se numesc soluţii (sau faze) conjugate, iar segmentul care uneşte compoziţiile fazelor conjugate se numeşte «linie de legătură» sau «conodă». Raportul numărului de moli din cele două faze conjugate este dat de regula pârghiei.

B.4. ECHILIBRUL LICHID—SOLID LA SISTEME BINARE

B.4.1. Tipuri de echilibre lichid—solid și diagrame de echilibru specifice

În studiul echilibrului lichid—solid se neglijează, de obicei, faza de vapori, iar presiunea se fixează la o valoare constantă (1 atm, dacă se lucrează în vase deschise). Pentru un sistem cu doi componenți, distribuiți în două faze, numărul gradelor de libertate este:

$$G_L = C - \Phi + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

iar dacă echilibrul solid—lichid se studiază la P=const, numărul gradelor de libertate se reduce cu o unitate. Echilibrul solid—lichid se poate caracteriza deci prin relația temperatură de topire—compoziție, curba ce exprimă această dependență fiind denumită curba de echilibru termic. Dacă miscibilitatea celor doi componenți în stare solidă este limitată între două concentrații, în funcție de temperatură, lichidul separă două soluții solide conjugate (ca și în cazul lichidelor parțial miscibile). Deoarece, în acest caz, este posibilă coexistența la echilibru a trei faze distincte (două solide și una lichidă), sistemul poate deveni invariant și deci curbele de echilibru solid—lichid vor prezenta puncte de discontinuitate.

Forma diagramei de echilibru solid—lichid depinde de natura sistemului studiat și poate fi obținută pe baza datelor experimentale, înregistrând punctele de topire sau de solidificare ale unei serii de amestecuri care să acopere tot domeniul de compoziție. Chiar dacă cei doi componenți sunt miscibili în fază lichidă, în faza solidă comportarea lor reciprocă poate să prezinte aspecte diferite, astfel încât se pot distinge mai multe tipuri de echilibre solid—lichid. Dintre multiplele cazuri de echilibru solid—lichid, în cele ce urmează, prezentăm pe cele mai des întâlnite în practică.

a) Un caz simplu îl constituie sistemul bicomponent, în care lichidele sunt miscibile în orice proporție, în timp ce solidele sunt practic nemiscibile, astfel încât se formează numai cristale pure. Diagrama de fază corespunzătoare este prezentată în figura I.61 și este caracteristică unui sistem de doi componenți care au un tip de structură reticulară diferit în stare solidă sau, chiar dacă au același tip de structură, mărimea elementelor de rețea este atât de deosebită, încât este imposibilă formarea unei soluții solide de substituție. Mărimile $T_{s,1}$ și $T_{s,2}$ reprezintă temperaturile de solidificare ale celor doi componenți în stare pură, iar $T_{s,1}E$ și $T_{s,2}E$ sunt curbele care exprimă compoziția fazelor lichidă și solidă în echilibru, în funcție de temperatură (la P=const). Punctul E se numește punct eutectic și corespunde coexistenței în echilibru a soluției lichide (topitura) și a celor doi componenți solizi, compoziția corespunzătoare fiind caracteristică amestecului eutectic.

Dacă considerăm că o soluție lichidă diluată (sau topitura), cu o anumită compoziție exprimată prin punctul A, se răcește treptat,

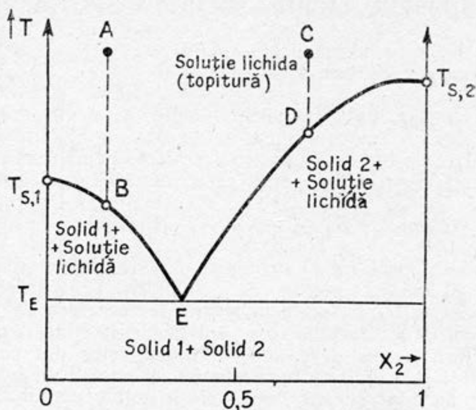


Fig. I.61. Diagrama de fază a unui amestec de doi componenţi total miscibili în fază lichidă, dar insolubili în fază solidă

atunci se va atinge o temperatură corespunzătoare punctului *B*, când din soluţie se separă solidul 1 în stare pură, soluţia rămasă devenind mai bogată în componentul 2. Aceasta poate corespunde echilibrului soluţie diluată—solvent solid, cunoscut sub denumirea de crioscopie şi va fi expus în detaliu la prezentarea lucrării practice corespunzătoare. La răcirea unei soluţii lichide concentrate, exprimată printr-o concentraţie figurată de punctul *C*, până la o temperatură corespunzătoare punctului *D*, din soluţia lichidă se vor separa cristalele substanţei 2, curba $T_{s,2}E$ fiind tocmai curba de solubilitate. Echilibrul soluţie concentrată—solvit solid se va trata mai departe, legat de variaţia solubilităţii unei substanţe cu temperatura.

Ca exemple de sisteme cu o formă a diagramei de fază ca cea din figura I.61 amintim sistemul Cd—Sb, naftalină—*p*-nitrofenol şi diferite săruri—apă.

b) Dacă cele două substanţe prezintă miscibilitate limitată în fază solidă, diagrama de miscibilitate pentru acest tip de sisteme prezintă lacună de miscibilitate.

c) Când cei doi componenţi formează combinaţii stoechiometrice stabile în fază solidă, atunci diagrama de fază este alcătuită din două diagrame de forma celor prezentate în figura I.61, astfel încât curba de solidificare prezintă un maximum (figura I.62). Combinaţia obţinută are o structură cristalină proprie, diferită de a componenţilor puri, cu un punct de topire şi o compoziţie corespunzătoare maximului înregistrat (punctul *C* din figură). În figura I.62 compusul stoechiometric solid format de substanţele *A*

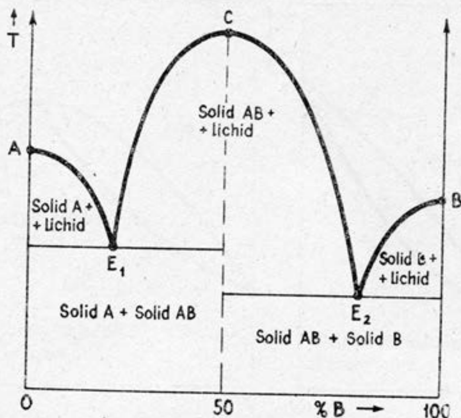


Fig. I.62. Diagrama de fază a unui sistem binar în cazul formării unei combinații

și *B* corespunde formulei *AB*. Exemple de asemenea sisteme sunt cuplurile: fenol—anilină (1 :1), Mg—Zn (1 : 2), $CeCl_2$—KCl (1 : 1). Dacă compusul nu este stabil și se descompune înainte de punctul de topire, curba de solidificare nu mai prezintă un maximum, iar punctul în care compusul se descompune se numește punct de topire incongruentă sau punct peritectic.

d) Uneori componenții se amestecă în orice proporție, atât în faza lichidă cât și în cea solidă, formând deci soluții solide, care, în cazul în care sunt cristaline, sunt denumite cristale mixte. Asemenea comportare se realizează pentru componenții izomorfi, care se aseamănă, atât din punct de vedere chimic, cât și în privința parametrilor rețelei cristaline. Pentru unele sisteme temperatura de topire și de solidificare variază monoton cu compoziția, iar pentru altele această variație prezintă maxime și minime. Forma acestor diagrame este aceeași cu cea întâlnită la diagramele de fierbere a două lichide miscibile (figurile I.63 și I.64).

Trasarea diagramelor de echilibru solid—lichid pentru un sistem dat presupune măsurarea temperaturii de topire sau de solidificare a unor amestecuri de compoziții cunoscute. Aceasta se poate realiza experimental prin: a) determinarea punctelor de topire sau înregistrarea temperaturii de apariție a primelor cristale și de dispariție a ultimei picături de lichid la răcirea lichidului; b) analiza termică (metoda curbelor de răcire).

Studiul echilibrelor de fază solid—lichid are o importanță practică deosebită în metalurgie, în obținerea substanțelor extrapure

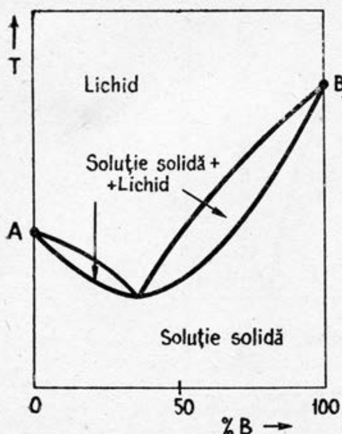


Fig. I.63. Soluţii solide cu punct de topire minim

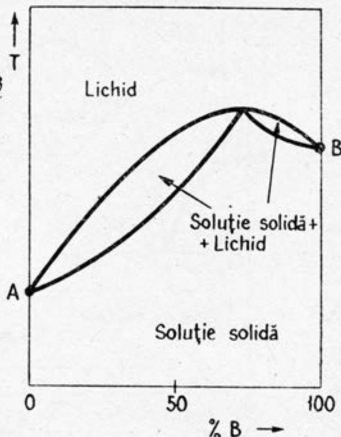


Fig. I.64. Soluţii solide cu punct de topire maxim

(prin utilizarea metodei topirii zonale), în obţinerea amestecurilor uşor fuzibile etc.

B.4.2. Echilibrul soluţie diluată—solvent solid. Crioscopia. Principiul şi posibilităţile de utilizare a metodei crioscopice

Studiul acestui tip de echilibru are implicaţii practice deosebite, permiţând determinarea masei molare, a coeficientului osmotic, a coeficienţilor de activitate, a gradului de asociere şi disociere. Temperatura de solidificare a unei soluţii diluate cu component dizolvat nevolatil este mai scăzută decât cea a solventului pur corespunzător, aceasta derivând direct din faptul că presiunea de vapori a unei asemenea soluţii este mai mică decât cea a solventului pur. Scăderea temperaturii de congelare a soluţiei — denivelarea crioscopică — are la bază realizarea echilibrului bifazic soluţie diluată—solvent pur solid. În acest caz solventul şi componentul dizolvat nu sunt substanţe izomorfe, adică nu formează cristale mixte în procesul de solidificare.

Pentru tratarea termodinamică a acestui echilibru se porneşte de la «izocora» de reacţie van' t Hoff în forma:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0_{top,1}}{RT^2} \qquad (I.191)$$

unde: K — constanta de echilibru în acest sistem; $\Delta H^0_{top,1}$ — căldura latentă de topire a solventului; T — temperatura de congelare a soluției. Având în vedere că în faza solidă se află numai solvent, rezultă că pentru sisteme ideale:

$$K = X_1 \cdot X_2/1 \qquad (I.192)$$

Pentru soluții diluate $X_2 \ll X_1$ și deci $\ln K \cong \ln X_1$, astfel încât relația (I.191) se poate rescrie astfel

$$(\partial \ln X_1/\partial T)_P = \Delta H^0_{top,1}/RT^2 \qquad (I.193)$$

Separând variabilele și integrând, rezultă:

$$\ln X_1 = -\Delta H^0_{top,1}/RT + C \qquad (I.194)$$

Pentru $X_1 = 1$ (solvent pur), $T = T_{s,1}$ (temperatura de congelare a solventului pur) și deci: $C = \Delta H^0_{top,1}/RT_{s,1}$. Înlocuind valoarea constantei de integrare, se obține:

$$\ln X_1 = (\Delta H^0_{top,1}/R) \cdot [(1/T_{s,1}) - (1/T)] \qquad (I.195)$$

Din relația (I.195) se vede că temperatura de congelare a soluției este mai coborâtă decât cea a solventului pur.

Dacă se notează $(T_{s,1} - T) = \theta_c = \Delta T_c$, scăderea crioscopică a temperaturii de congelare a soluției față de solventul pur, și se are în vedere că $T_{s,1} \cong T$, astfel încât $T_{s,1} \cdot T = T^2_{s,1}$, vom avea:

$$\ln X_1 = -\frac{\Delta H^0_{top,1}}{RT^2_{s,1}} \theta_c; \quad \theta_c = -\frac{RT^2_{s,1}}{\Delta H^0_{top,1}} \ln X_1 \quad . \qquad (I.196)$$

Pentru o soluție neideală ecuația (I.196) va conține și coeficientul de activitate γ_1, adică:

$$\ln(\gamma_1 X_1) = -\frac{\Delta H^0_{top,1}}{RT^2_{s,1}} \theta_c; \quad \theta_c = -\frac{RT^2_{s,1}}{\Delta H^0_{top,1}} \ln(X_1 \gamma_1) \qquad (I.197)$$

Cum:

$$\ln(X_1 \gamma_1) = \Phi \ln X_1 \qquad (I.198)$$

ecuația (I.199) se rescrie astfel:

$$\Theta_c = -\Phi \frac{RT^2_{s,1}}{\Delta H^0_{top,1}} \ln X_1 \qquad (I.199)$$

unde Φ este coeficientul osmotic.

Pentru o soluție diluată $X_2 \ll X_1$, $\ln X_1 = \ln(1 - X_2)$ și deoarece $X_2 \ll 1$, la dezvoltarea în serie a lui $\ln(1 - X_2)$, reținând doar primul termen, rezultă că $\ln X_1 \cong -X_2$ și relația (I.196) devine în acest

caz:

$$X_2 = \frac{\Delta H^0_{top.\,1}}{RT^2_{s,\,1}} \theta_c \text{ sau } \theta_c = \frac{RT^2_{s,\,1}}{\Delta H^0_{top,\,1}} X_2 = k_c' X_2 \qquad (I.200)$$

unde:

$$k_c' = RT^2_{s,\,1}/\Delta H^0_{top,\,1} \qquad (I.201)$$

este o constantă specifică solventului, numită constantă crioscopică. Dar pentru o soluție diluată:

$$X_2 \cong n_2/n_1 = g_2 \cdot M_1/g_1 \cdot m_2$$

astfel încât relația (I.200) se poate scrie sub forma:

$$\theta_c = (RT^2_{s,\,1}/\Delta H^0_{top,\,1}) \cdot (g_2 \cdot M_1/g_1 \cdot M_2)$$

sau

$$\theta_c = \left(\frac{RT^2_{s,\,1} \cdot M_1}{\Delta H^0_{top,\,1} \cdot 1000} \right) \cdot \left(\frac{1000 \cdot g_2}{M_2 \cdot g_1} \right) \text{ și } M_2 = \frac{1000 \cdot k_c \cdot g_2}{g_1 \cdot \theta_c} \qquad (I.202)$$

Raportul:

$$RT^2_{s,\,1} \cdot M_1/\Delta H^0_{top,\,1} \cdot 1000 = k_c \qquad (I.203)$$

depinde doar de natura solventului și se numește constantă crioscopică molală. În ecuația (I.202) primul raport reprezintă deci constanta crioscopică molală, iar al doilea raport molalitatea soluției m, astfel încât:

$$\theta_c = k_c \cdot 1000 \cdot g_2/M_2 \cdot g_1 = k_c \cdot m \qquad (I.204)$$

Din această ultimă ecuație se poate găsi semnificația fizică a constantei crioscopice molale k_c: «scăderea temperaturii de congelare a unei soluții 1 molal față de punctul de congelare a solventului pur». Valoarea constantei crioscopice depinde numai de natura solventului, fiind specifică unui solvent dat. În tabelul (I.9) se dau câteva valori pentru constanta crioscopică. Remarcăm că valorile k_c variază mult de la un solvent la altul, fiind aproximativ de un ordin de mărime mai mare pentru camfor și ciclohexanol. Camforul, datorită constantei sale crioscopice mari, se folosește ca solvent în determinări de mase molare prin metoda microscopică Rast. Constanta crioscopică este corelată cu entropia de topire care variază de la o substanță la alta, iar moleculele sferice, cum ar fi camforul și ciclohexanolul, a căror entropie de topire este mică, au constante crioscopice mari. Valoarea constantei crioscopice este mult mai mare decât valoarea constantei ebulioscopice a

Tabelul I.9. Valorile constantei crioscopice a unor solvenți uzuali

Solventul	Constanta crioscopică molală k_c, grd. molal^{-1}
Apă	1,86
Benzen	5,08
Fenol	6,11
Naftalină	6,9
Camfor	37,7
Acid acetic	3,75
Ciclohexanol	41,6

aceluiași solvent, ceea ce conduce la o precizie mult mai mare a metodei crioscopice, în comparație cu metoda ebulioscopică și deci la o utilizare mult mai mare în practică a acestei metode.

Pentru o soluție neideală diluată ecuația (I.199) se poate scrie egalând ln X_1 cu $-X_2$, adică:

$$\theta_c = \Phi \frac{RT^2_{s,1}}{\Delta H^0_{top,1}} \cdot X_2 \qquad (I.205)$$

și, înlocuind X_2 cu molalitatea pentru soluții diluate ($m = 1000\ X_2/$ $/M_1$), se obține:

$$\theta_c = \Phi \left(\frac{RT^2_{s,1}}{\Delta H^0_{top,1}} \right) \cdot \left(\frac{M_1 \cdot m}{1000} \right) = \Phi \cdot k_c \cdot m \qquad (I.206)$$

Din compararea ecuațiilor (I.204) și (I.206), se observă că:

$$\Phi = \theta_c / \theta_c^{id} = \theta_c / k_c \cdot m \qquad (I.207)$$

adică coeficientul osmotic se poate calcula determinând experimental θ_c pentru soluția dată și cunoscând θ_c^{id}, în ipoteza că soluția se comportă ideal.

Dar între Φ și γ_1 există relația (I.198) astfel încât, dacă se determină valoarea coeficientului Φ din măsurători crioscopice pentru o soluție dată, se poate calcula apoi valoarea coeficientului de activitate al solventului în soluția dată. Se poate demonstra că între Φ și γ_2 există relația:

$$\ln \gamma_2 = (\Phi - 1) + \int_0^m \frac{(\Phi - 1)}{m}\, dm \qquad (I.208)$$

astfel încât, dacă se cunoaște valoarea Φ pentru soluția dată, se calculează coeficientul de activitate al substanței dizolvate γ_2. Integrala din ecuația (I.208) se rezolvă grafic în coordonatele $\frac{(\Phi-1)}{m} - m$.

Lucrarea 6

Determinarea masei molare a unui neelectrolit din măsurători crioscopice

Masa molară a unei substanțe — parametrul fundamental pentru caracterizarea unei substanțe — poate fi determinată din măsurători crioscopice care se referă la determinarea scăderii temperaturii de congelare a unei soluții, față de temperatura de congelare a solventului pur θ_c (vezi ecuația (I.202)). Constanta crioscopică k_c, specifică solventului dat, este tabelată, valoarea sa putând fi ob-

ţinută şi din determinări crioscopice, cu utilizarea unei substanţe etalon. Astfel, din (I.202) rezultă:

$$k_c = \frac{g_1 \cdot \theta_c \cdot M_2^{et}}{1000 \cdot g_2} \tag{I.209}$$

adică constanta crioscopică molală a solventului dat se poate obţine măsurând denivelarea crioscopică θ_c pentru o soluţie care conţine g_2 grame de substanţă etalon (cu masa molară M_2^{et}) în g_1 grame solvent.

Dispozitivul experimental utilizat pentru determinara masei molare prin această metodă este crioscopul Beckmann, cu schiţa redată în figura I.65. În eprubeta *E*, prevăzută cu o ramificaţie laterală *S* pentru adăugarea substanţei de cercetat, se introduce iniţial o cantitate g_1 de solvent pur, căruia i se determină temperatura de solidificare $T_{s,1}$. Pentru aceasta, în lichidul din eprubeta *E* se introduce un senzor de temperatura *T* (termometru Beckmann sau termistor), agitarea soluţiei realizându-se cu ajutorul unui agitator *A*, acţionat de un electromagnet *M*. Eprubeta *F* serveşte ca manşon izolant pentru evitarea unor schimburi necontrolate de căldură, între sistemul de cercetat şi amestecul răcitor, introdus în vasul *G* (vas Dewar sau un alt vas izolat termic de mediul exterior). Amestecul răcitor constă din gheaţă şi sare, în cazul utilizării apei ca solvent.

Valoarea $T_{s,1}$ se citeşte în momentul în care se realizează echilibrul soluţie lichidă—solvent pur solid, semnalat prin menţinerea constantă a valorii temperaturii. De menţionat însă că, uneori, la răcirea solventului, temperatura poate să coboare sub temperatura de congelare a solventului pur, având loc deci o subrăcire, iar cristalizarea începe abia la această temperatură. La cristalizare se degajă o cantitate de căldură — căldura de cristalizare —, pe baza căreia temperatura creşte până la atingerea unei valori $T_{s,1}$, care se menţine constantă pentru un timp dat. Se scoate apoi eprubeta *E* şi se topesc cristalele formate, după care se repetă determinarea valorii temperaturii de congelare a solventului pur, operaţia efectuându-se de 3—4 ori.

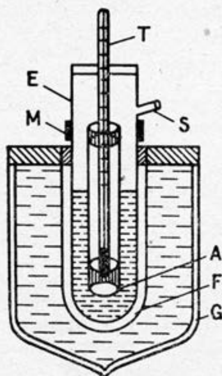


Fig. I.65. Schiţa unui crioscop Beckmann

Pentru determinarea temperaturii de congelare a unei soluţii, de o concentraţie cunoscută, se introduce, prin ramificaţia *S*, substanţă etalon sub forma unei pastile cântărite în prealabil (cu masa g_2). Când temperatura se stabilizează, se notează valoarea temperaturii de congelare a soluţiei *T*, determinarea repetându-se de câteva ori. Se obţine valoarea θ_c şi, ca urmare, se poate calcula

valoarea constantei crioscopice a solventului utilizat (ecuația (I.209)). Dacă solventul este apa, atunci ca substanță etalon se poate utiliza ureea. Determinările se repetă pentru soluții de concentrații mai mari, obținute prin adăugarea unor noi cantități de substanță etalon. Se procedează la medierea valorilor k_c obținute pentru diverse determinări. Valoarea k_c se poate obține și pe cale grafică, ca panta dreptei trasate în coordonatele $\theta_c - m$, dată fiind relația de dependență liniară: $\theta_c = k_c \cdot m$ (ecuația (I.204)).

Se realizează apoi determinări crioscopice pentru substanța a cărei masă molară M_2 este necunoscută (de exemplu glucoza), procedeul experimental urmând cursul expus pentru substanța etalon. Valoarea M_2 necunoscută se calculează cu ecuația (I.202), cunoscând k_c din determinarea anterioară. De menționat că ecuațiile prezentate mai sus se pot utiliza doar pentru substanțe care nu asociază și nu disociază în solventul dat.

Nota: 1. Pentru substanțe cu mase molare mai mari (de ordinul de mărime 10^3—10^4 g/mol) variația de temperatură Θ_c devine prea mică pentru a mai putea fi măsurată cu termometrul Beckmann, astfel încât se impune utilizarea unui senzor mai sensibil; un aparat comercial prevăzut cu un asemenea sistem este crioscopul KNAUER (Germania), prevăzut cu o celulă specială termostatată la temperaturi scăzute prin efect Peltier și un sistem electronic de înregistare a scăderii temperaturii de congelare a soluției.

2. Pentru determinări crioscopice de mare precizie, necesare în cazul polimerilor, se recomandă utilizarea unui montaj diferențial de măsurare a valorii Θ_c.

3. O variantă specială a metodei este metoda microcrioscopică, metoda Rast, care va fi discutată într-o altă lucrare.

Lucrarea 7

Determinarea masei molare prin metoda microcrioscopică. Metoda Rast

În lucrarea anterioară s-a arătat că măsurătorile crioscopice conduc la determinarea masei molare a substanței dizolvate, dacă se cunoaște constanta crioscopică a solventului utilizat k_c. Dacă solventul are constantă crioscopică mare (de exemplu camforul are $k_c = 37{,}7$ grd·molal^{-1}), atunci depresiunea crioscopică a unei soluții de molalitate m, conform ecuației (I.204), este mare, de ordinul câtorva grade, încât se poate măsura cu un termometru cu precizie de grad sau zecime de grad. Această proprietate a stat la baza elaborării unei metode simple, aproximative, de determinare a masei molare a substanțelor organice solubile în camfor.

Metoda constă în realizarea unui amestec, alcătuit dintr-o parte substanță de studiat și aproximativ zece părți de camfor și determinarea punctului de topire al acestuia. Masa molară a substanței cercetate M_2 se va calcula cu ecuația (I.202), în care g_1 și g_2 reprezintă masa camforului, respectiv a substanței de studiat.

Cantitățile de substanță necesare sunt foarte mici și de aceea metoda poartă denumirea de metoda microcrioscopică de determi-

nare a masei molare, cunoscută și sub numele de metoda Rast.

Aparatura utilizată în acest caz nu mai este crioscopul Beckmann, ca în cazul soluțiilor lichide diluate, ci un microscop cu masă de încălzire Böetius sau un aparat simplu de sticlă pentru determinarea punctelor de topire. In locul termometrului Beckmann se utilizează un termometru obișnuit. Deoarece valoarea constantei crioscopice a unui solvent dat variază foarte mult cu condițiile experimentale, se recomandă determinarea sa experimentală, folosind un compus cu masă molară cunoscută (de exemplu naftalină, dacă solventul este camforul). Microscopul Böetius și metodica de lucru vor fi expuse în cadrul unui experiment privind echilibrul solid—lichid.

Lucrarea 8

Crioscopie la soluții de electroliți

In cazul în care substanța dizolvată disociază în solventul dat, valoarea proprietății coligative măsurate experimental (presiunea osmotică Π, creșterea temperaturii de fierbere θ_e, scăderea temperaturii de congelare θ_c) este mai mare decât cea calculată în premisa absenței fenomenului de disociere. Astfel:

$$\Pi^{\exp} > \Pi^{nd}; \quad \theta_e^{\exp} > \theta_e^{nd} \text{ și } \theta_c^{\exp} > \theta_c^{nd}$$

valorile notate cu indicele nd referindu-se la cazul nedisocierii substanței dizolvate. Deci, dacă pentru un neelectrolit scăderea crioscopică este dată de ecuația (I.204), în cazul prezenței procesului de disociere a substanței dizolvate, valoarea denivelării crioscopice a unei soluții diluate de electrolit va fi:

$$\theta_c^{\exp} = i \cdot k_c \cdot m = i \cdot \theta_c^{nd} \tag{I.210}$$

unde i este denumit coeficient van't Hoff sau factor izotonic.

Masa molară obținută din măsurători crioscopice, în cazul disocierii substanței dizolvate, este o masă molară aparentă M_2^{ap}, fiind o masă molară medie a tuturor particulelor prezente în soluție (molecule nedisociate și ioni) și este mai mică decât masa molară reală a substanței date. Astfel se poate scrie:

$$\theta_c^{nd} = k_c \frac{g_2/M_2}{g_1} \cdot 1000 \text{ și } \theta_c^{\exp} = k_c \frac{g_2/M_2^{ap}}{g_1} \cdot 1000 \tag{I.211}$$

și având în vedere ecuația anterioară, rezultă:

$$i = \theta_c^{\exp}/\theta_c^{nd} = M_2/M_2^{ap} \tag{I.212}$$

S-a constatat că, în soluții apoase de electroliți, pe măsură ce concentrația tinde spre zero, coeficientul van't Hoff tinde să ia valori întregi limită, egale cu numărul de ioni ν în care disociază substanța dată:

pentru electroliţi binari (KNO_3, NaCl, $MgSO_4$): $\lim_{c \to 0} i=2$

pentru electroliţi ternari ($CaCl_2$, K_2SO_4): $\lim_{c \to 0} i=3$

Variaţia factorului i cu concentraţia se datorează, în cazul electroliţilor slabi, modificării gradului de disociere α cu diluţia. La electroliţi tari, care, practic, sunt disociaţi complet chiar la concentraţii mari, variaţia factorului i cu concentraţia este atribuită interacţiunilor electrostatice dintre ioni.

Intre factorul van't Hoff şi gradul de disociere α se poate deduce o relaţie simplă, pornind de la ecuaţia de definiţie a celor două mărimi. Astfel, factorul i reprezintă raportul dintre numărul total de particule existente în soluţie şi numărul de particule iniţial prezente, iar α este raportul dintre numărul de molecule disociate şi numărul de molecule dizolvate, aceste rapoarte ale numărului de particule putând fi exprimate şi prin rapoarte ale numărului de moli corespunzători. Dacă presupunem o soluţie de o molalitate m, din cei m moli prezenţi în 1000 g solvent, se vor disocia doar α m moli de substanţă, în timp ce $(1-\alpha)$ m moli substanţă vor rămâne nedisociaţi. Admiţând că, dintr-un mol de substanţă se obţin ν ioni, atunci în soluţie se vor găsi:

$$\nu \cdot \alpha \cdot m + (1-\alpha)\, m \qquad \text{particule.}$$

Factorul van't Hoff va fi, conform definiţiei sale, egal cu:

$$i = \frac{\nu \cdot \alpha \cdot m + (1-\alpha) m}{m} = \frac{m(1-\alpha+\nu \cdot \alpha)}{m} = \frac{m^{ap}}{m} \qquad (I.213)$$

ceea ce exprimă faptul că soluţia unui electrolit se caracterizează printr-o molalitate aparentă m^{ap} mai mare decât cea corespunzătoare substanţei nedisociate m. Din ecuaţia de mai sus rezultă că:

$$i = 1 + \alpha\ (\nu - 1) \text{ sau } \alpha = (i-1)/(\nu-1) \qquad (I.214)$$

adică pentru un electrolit disociat complet ($\alpha=1$) valoarea factorului van't Hoff este maximă şi egală cu ν, în timp ce, în absenţa disocierii ($\alpha=0$), valoarea lui i este unitară. Scăderea crioscopică va fi, în cazul unei disocieri totale dt, egală cu:

$$\theta_c^{dt} = \nu \cdot k_c \cdot m \qquad (I.215)$$

1. Determinarea gradului de disociere a unui electrolit slab din măsurători crioscopice. Măsurătorile crioscopice, în cazul unui electrolit slab, pot conduce la obţinerea valorii gradului de disociere α în soluţia de concentraţie dată. Astfel din ecuaţia (I.214) se obţine:

$$\alpha = \frac{i-1}{\nu-1} \frac{(\theta_c^{exp}/\theta_c^{nd})-1}{(\nu-1)} = \frac{(\theta_c^{exp}/k_c \cdot m)-1}{(\nu-1)} \qquad (I.216)$$

Pentru un electrolit dat, a cărei moleculă se disociază în ν ioni, se măsoară deci experimental scăderea crioscopică a temperaturii de congelare θ_c^{exp}, utilizând o soluţie de molalitate m şi cunos-

când constanta crioscopică a solventului dat k_c, se calculează gradul de disociere α.

Experimental se va analiza crioscopic un electrolit slab, de exemplu acidul succinic, solventul utilizat fiind apa. Se va proceda la măsurarea denivelării crioscopice θ_c^{exp}, determinând temperatura de congelare a apei pure și a unei soluții apoase de acid succinic de molalitate cunoscută, obținută prin dizolvarea unei mase g_2 de acid succinic într-o masă de apă egală cu g_1. Determinările se vor repeta de 3—4 ori pentru solvent și soluție, topind cristalele formate (prin scoaterea fiolei cu soluție din amestecul răcitor și încălzirea sa), după care se răcește controlat. Aparatura și metoda de lucru au fost descrise în paragraful anterior. Măsurătorile se vor efectua la mai multe concentrații, adăugând noi cantități de acid succinic peste soluția anterior obținută.

Rezultatele experimentale se prezintă într-un tabel de forma redată mai jos. Valorile gradului de disociere α calculate cu ecuația (I.216) pentru diverse soluții vor scădea o dată cu creșterea concentrației soluției.

Nr. det.	m	$T_{s,1}$	T	θ_c^{exp}	$\theta_c^{nd}=k_c \cdot m$	i	c	Observații
1								
2								
.								
.								
.								

Notă: Cunoscând valoarea gradului de disociere α, se poate calcula constanta de echilibru a reacției de disociere.

2. Determinarea factorului osmotic pentru un electrolit tare din măsurători crioscopice. Un electrolit tare este, practic, total disociat chiar la concentrații relativ mari, ceea ce ar corespunde valorilor unui grad de disociere $\alpha=1$ și, respectiv, $i=\nu$ (vezi ecuația (I.214)). Valoarea denivelării crioscopice care ar corespunde disocierii totale θ_c^{dt} este dată de ecuația (I.215). Dar, din cauza interacțiunilor electrostatice dintre particulele încărcate electric din soluția electrolitului, valoarea lui i apare ca fiind mai mică decât ν și experimental se măsoară o denivelare crioscopică θ_c^{exp} mai mică decât cea calculată în ipoteza unei disocieri complete. Raportul celor două valori, denumit factor osmotic al unui electrolit tare φ, este utilizat pentru caracterizarea abaterii comportării soluției date de la comportarea ideală (comportarea soluției în absența interacțiunilor când $i\equiv\nu$), și, conform ecuațiilor (I.210) și (I.215), va fi:

$$\varphi=\frac{\theta_c^{exp}}{\theta_c^{dt}}=\frac{\theta_c^{exp}}{\nu \cdot k_c \cdot m}=\frac{i \cdot k_c \cdot m}{\nu \cdot k_c \cdot m}=\frac{i}{\nu} \qquad (I.217)$$

Valoarea factorului osmotic φ definit de ecuaţia (I.217) este deci subunitară şi este cu atât mai depărtată de valoarea unitară, cu cât abaterea este mai pronunţată.

Se va analiza experimental un electrolit tare (de exemplu NaCl sau KCl), utilizând pentru determinări un crioscop Beckmann, descris mai înainte la determinarea masei molare a unui neelectrolit. Se determină temperatura de congelare a apei $T_{s,1}$ şi temperaturile de congelare ale unor soluţii de NaCl în apă de diverse molalităţi m, notate cu T, şi se calculează denivelările crioscopice θ_c^{exp}.

Cunoscând valoarea constantei crioscopice a apei k_c şi faptul că, în cazul dat, $\nu=2$, se pot calcula valorile factorului osmotic φ pentru soluţii de diverse concentraţii.

Se vor interpreta rezultatele experimentale obţinute pentru φ la soluţii de diverse concentraţii.

Rezultatele experimentale se pot sistematiza ca în tabelul de mai jos.

Nr. det.	m	$T_{s,1}$	T	θ_c^{exp}	$\theta_c^{dt}=\nu \cdot k_c \cdot m$	φ	Observaţii
1							
2							
.							
.							
.							

Lucrarea 9

Determinarea coeficientului osmotic şi a coeficienţilor de activitate din măsurători crioscopice

În paragraful B.4.2.1 s-a arătat că, din măsurători crioscopice la soluţii de neelectroliţi, se pot calcula coeficientul osmotic Φ al solventului, precum şi activităţile a_1 şi a_2 şi coeficienţii de activitate γ_1 şi γ_2 ai solventului şi substanţei dizolvate, obţinând informaţii asupra mărimii abaterii soluţiei date de la comportarea ideală.

Pentru realizarea practică a determinării, se pot utiliza un crioscop Beckmann şi metodica de lucru descrisă la experienţele crioscopice prezentate mai sus. Se poate recurge însă şi la realizarea echilibrului lichid—solid în modul descris în cele ce urmează.

Aparatul utilizat (prezentat în figura I.66) este un crioscop Beckmann modificat şi constă dintr-un vas Dewar, cu capac cât mai etanş pentru izolarea termică, în care se introduc soluţia de studiat, un agitator şi un termometru Beckmann (sau un termistor).



Fig. I.66. Crioscop pentru determinarea coeficienților de activitate

Termometrul Beckmann se potrivește în așa fel încât, pentru solvent, mercurul să se găsească la partea superioară a scării. Utilizarea unui termistor diminuează mult schimbul de căldură cu mediul exterior și permite realizarea rapidă a echilibrului termic al sistemului. În vasul Dewar se introduc apă distilată și o cantitate echivalentă de gheață, sub formă mărunțită, astfel încât să se poată realiza o agitare eficientă a sistemului. Gheața utilizată trebuie să fie obținută din apă distilată, în caz contrar observându-se o scădere lentă cu timpul a punctului de congelare, din cauza prezenței impurităților.

Amestecul de apă și gheață este agitat puternic și, după realizarea echilibrului corespunzător, temperatura rămâne constantă, moment în care se notează indicația termometrului $T_{s,1}$. Se scoate apoi apa din vas și se înlocuiește cu o soluție 3 molal de alcool *n*-propilic. Soluția și gheața sunt agitate puternic, până se ajunge la o temperatură constantă, când se notează temperatura T și se scoate o probă cu o pipetă (5—10 ml). Operația de extragere a probei din sistem trebuie să se facă rapid pentru a provoca deviații minime în echilibrul termic al sistemului. Mărimea volumului probei este condiționată de metoda utilizată pentru determinarea concentrației soluției date. După scoaterea probei de soluție, se reia agitarea ei și se citește temperatura a doua oară, când valoarea sa nu trebuie să varieze mai mult de 0,01°C. Pentru calcule se deduce media celor două determinări.

Se procedează similar pentru soluții din ce în ce mai diluate (2,5; 2,0; 1,5; 1,0; 0,5 molal), obținute prin adăugarea unei cantități adecvate de gheață. Se iau probe din fiecare soluție, astfel încât se obțin determinări la șase concentrații diferite.

Concentrațiile soluțiilor corespunzătoare diferitelor temperaturi de echilibru T se determină prin: a) metoda măsurării exacte a densității sau b) măsurători interferometrice.

a) Pentru utilizarea densității în vederea determinării concentrației, se construiește graficul de etalonare densitate ρ—molalitate m, măsurând (prin metoda picnometrică) densitățile unor soluții de molalitate cunoscută. Din acest grafic se vor citi apoi, pentru diversele soluții extrase, a căror densitate s-a măsurat experimental, valorile corespunzătoare ale molalităților. Precizia necesară în determinarea densității este de ordinul $2 \cdot 10^{-4}$ g/ml. Valorile densi-

tății se corectează pentru temperatura la care s-a construit curba de etalonare.

b) Pentru măsurătorile interferometrice se folosește un interferometru (de exemplu Zeiss—Jena). În una dintre cuvele interferometrului se pune solvent pur, iar în cealaltă cuvă se pune soluția de concentrație cunoscută. Se citesc diviziunile care corespund aducerii la suprapunere a celor două franje de interferență. Se procedează similar pentru încă cinci concentrații (molalități) cunoscute și se trasează un grafic de etalonare diviziuni interferometru—molalitate. Măsurând numărul de diviziuni pentru care se obține suprapunerea franjelor de interferență la soluțiile extrase din vas, din graficul de etalonare, se deduce molalitatea acestor soluții. Valorile molalităților astfel obținute se trec în tabelul de date, alături de valorile depresiunilor crioscopice θ_c.

Cunoscând valorile m și θ_c, precum și constanta crioscopică a apei k_c, se poate calcula, cu ecuația (I.207), coeficientul osmotic Φ în soluțiile de diverse molalități m. Știind că $\ln (X_1 \cdot \gamma_1) = \Phi \ln X_1$ (vezi ecuația (I.198), rezultată din definirea potențialului chimic al solventului în funcție de γ_1 sau Φ), se poate scrie:

$$(\Phi - 1) = \ln \gamma_1 / \ln X_1 \text{ sau } \ln \gamma_1 = (\Phi - 1) \ln X_1 \qquad (I.218)$$

Dar, pentru soluții diluate:

$$\ln X_1 \cong -X_2 = -m \cdot M_1/1000$$

astfel încât

$$\ln \gamma_1 = -(\Phi - 1)\, m \cdot M_1/1000 \qquad (I.219)$$

Ecuația (I.219) va permite calculul coeficientului de activitate al solventului γ_1 în soluții de diverse molalități m.

Nr. det.	$T_{s,1}$	T	θ_c	ρ (sau diviziuni interferometru)	m	Φ	γ_1	γ_2
1								
2								
.								
.								
.								

Dacă determinările crioscopice sunt suficient de exacte, se poate calcula și coeficientul de activitate al substanței dizolvate γ_2, conform ecuației (I.208). Pentru aceasta se reprezintă grafic $(\Phi - 1)/m$ în funcție de m și se obține pe cale grafică valoarea integralei, măsurând aria de sub curbă cuprinsă între molalitatea zero și valoarea sa în soluția dată.

Lucrarea 10

Determinarea căldurii de dizolvare din măsurători de solubilitate

Un tip de echilibru, dintre cele mai întâlnite în practică, este cel al unei soluții saturate care se află în contact cu substanța solidă aflată în exces, denumit echilibru de solubilitate.

Aspecte teoretice

Procesul de dizolvare a unei sări în apă poate fi redat prin ecuația: $MX + n\,H_2O = MX \cdot n\,H_2O$ și este însoțit de un efect termic care reprezintă tocmai entalpia de dizolvare. Acest proces este caracterizat prin atingerea unei stări de echilibru, când concentrația soluției atinge saturația. Constanta de echilibru a acestui proces este însăși concentrația de saturație, adică solubilitatea. Solubilitatea se exprimă, obișnuit, în grame de substanță dizolvată în 100 grame de solvent sau, mai riguros, în concentrații molale m, adică în număr de moli de substanță dizolvată în 1000 g solvent. Solubilitatea unei substanțe depinde de natura solventului și a substanței dizolvare, de temperatură și de presiune. Pentru un anumit sistem solvent—solvit, la o presiune dată (presiunea atmosferică), se poate studia dependența de temperatură a solubilității solvitului și din aceasta se poate calcula entalpia de dizolvare a substanței date. De menționat că valoarea căldurii de dizolvare care se obține din asemenea determinări reprezintă căldura care însoțește dizolvarea unui mol de solid într-o soluție care este deja, practic, saturată. Această valoare diferă de căldura de dizolvare care însoțește obținerea unei soluții de diluție infinită $\Delta H_{\mathrm{diz}\,\infty}$, care este, de obicei, tabelată prin cantitatea de căldură asociată trecerii de la o soluție saturată la o soluție de diluție infinită.

Este cunoscut că dependența de temperatură a constantei de echilibru K este dată explicit de ecuația van't Hoff:

$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \text{sau} \quad \mathrm{d}\ln K = \frac{\Delta H}{RT^2}\,\mathrm{d}T \qquad \text{(I.220)}$$

unde: ΔH — entalpia de dizolvare; T — temperatura, K. Pentru acest echilibru se înlocuiește K prin solubilitatea S și, astfel, integrarea ecuației (I.220) conduce la:

$$\ln S = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \text{const} \qquad \text{(I.221)}$$

unde const reprezintă constanta de integrare. Dacă se consideră două valori ale temperaturii T_1 și T_2, la care solubilitățile sunt egale cu S_1 și S_2, atunci integrarea ecuației (I.220) între cele două limite conduce la forma:

$$\ln\frac{S_2}{S_1} = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad \text{(I.222)}$$

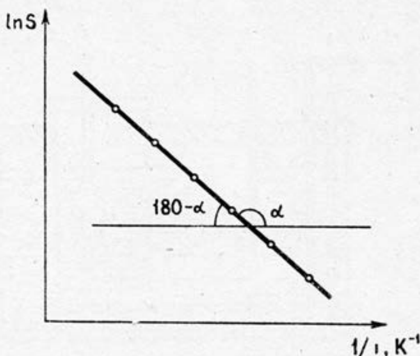


Fig. I.67. Dependența solubilității de temperatură pentru un proces de dizolvare endoterm

dacă se admite că ΔH este constantă pe intervalul de temperatură dat. Influența temperaturii asupra solubilității depinde de semnul entalpiei de dizolvare. Când dizolvarea este un proces endoterm (adică $\Delta H>0$), ecuația (I.221) arată că mărirea temperaturii determină creșterea solubilității, iar dacă dizolvarea este un proces exoterm (adică $\Delta H<0$), creșterea temperaturii are o influență defavorabilă, producând micșorarea solubilității. Dacă $\Delta H=0$, solubilitatea este independentă de temperatură. Conform ecuației (I.221), reprezentarea grafică a ln T în funcție de $1/T$ va fi o dreaptă (figura I.67) din a cărei pântă se determină valoarea căldurii de dizolvare ΔH:

$$\text{tg}\ \alpha = -\Delta H/R$$

Aparatul și modul de lucru

În vasul de saturație *2*, în care se află soluția saturată a unei sări (de exemplu oxalat de sodiu în apă), se introduce un tub cu un filtru de sticlă *1* care servește la agitarea soluției, prin comprimarea și destinderea parei de cauciuc *5*, precum și la extragerea unei probe de soluție în vasul *4*. Vasul de saturație este cufundat într-o baie de termostatare *6*, menținută la o temperatură constantă, citită la un termometru *3* (figura I.68). În eprubeta de saturație se introduc 50 cm³ apă și cca 10 g oxalat de sodiu, astfel încât pe fundul eprubetei să rămână o cantitate de sare care să asigure saturația soluției formate. În soluție se introduce tubul cu filtrul de sticlă și se agită cu ajutorul parei de cauciuc. După ce soluția a luat temperatura băii și s-a saturat la această temperatură, se comprimă mai puternic para, astfel încât, la destindere, soluția

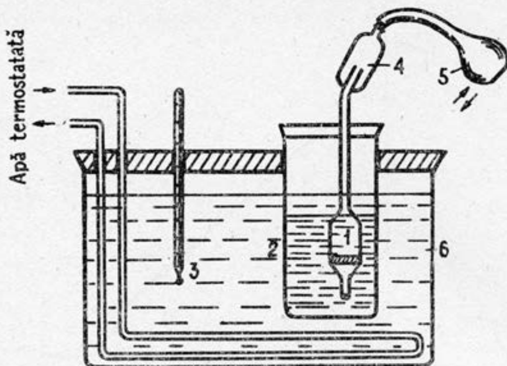


Fig. I.68. Dispozitiv pentru măsurarea solubilității unei substanțe

filtrată să ajungă până la pipeta Landolt *4*, spălată, uscată și cântărită. Se comprimă apoi din nou para, pentru a evacua excesul de soluție și se desface joncțiunea inferioară a pipetei, după care para se destinde încet. Se desface legătura pipetei cu para și se cântărește pipeta cu soluție, notându-se masa soluției *a*. Apoi se trece cantitativ conținutul pipetei într-un pahar Erlenmayer, se diluează, se acidulează cu cca 5 cm³ soluție de H_2SO_4 și se titrează cu o soluție de $KMnO_4$ de titru cunoscut. Din volumul de $KMnO_4$ utilizat se calculează masa sării *b* din soluție. Rezultatele experimentale se trec într-un tabel de forma celui prezentat mai jos, conținând determinări la mai multe temperaturi.

Nr. det.	t,°C	T, K	a	b	S	ln S	$1/T$
1							
2							
.							
.							
.							

Notă: Determinarea concentrației de saturație S se poate face și prin citirea indicelui de refracție n al soluțiilor saturate la diverse temperaturi și utilizarea unei curbe etalon, trasate la o aceeași temperatură. Pentru trasarea curbei etalon se prepară soluții de concentrații cunoscute, cărora li se determină indicele de refracție.

Interpretarea rezultatelor

Din mărimile *a* și *b* măsurate experimental se calculează solubilitatea după formula:

$$S = 100 \cdot b/(a - b) \qquad (I.223)$$

Se completează restul coloanelor din tabelul de mai sus și se re-

prezintă grafic ln S în funcție de $1/T$. Se calculează panta dreptei obținute, din care se determină apoi valoarea ΔH:

$$\Delta H = -R \cdot \text{tg}\,\alpha = R\,\text{tg}\,(180-\alpha) \qquad (I.224)$$

Valoarea căldurii de dizolvare, conform ecuației (I.222), se poate determina dacă se cunosc solubilitățile substanței doar la două temperaturi, precizia însă în acest caz este, desigur, mai mică.

B.4.4. Echilibrul soluției lichidă (topitură)—solid

Lucrarea 11

Construirea diagramei de fază a unui sistem ce formează cristale mixte

Aspecte teoretice

Substanțele cu structuri similare și elementele apropiate în sistemul periodic sunt, în general, izomorfe și satisfac condițiile de obținere a soluțiilor solide.

Din punct de vedere structural soluțiile solide pot fi de substituție și de pătrundere (interstițiale). În primul caz înlocuirea atomilor unui component cu atomi ai celuilalt component se face (la întâmplare) ca urmare a similitudinii cristalografice care există între componenții puri (raze atomice apropiate, rețele cristaline identice etc.). În cel de al doilea, atomii componenților au dimensiuni net diferite, ceea ce permite pătrunderea atomilor unui component în golurile rețelei (interstițiile) celui de al doilea, fără modificarea structurii reticulare a acestuia. De exemplu, amestecul Ni—Cu constituie un sistem capabil să formeze o serie continuă de soluții solide de substituție; sistemul Ni—C formează soluții interstițiale unde un anumit număr de atomi de carbon ocupă golurile rețelei. Substanțe ca dibenzilul, stilbenul, azobenzenul, tolanul se amestecă continuu, formând sisteme cu cristale mixte, deoarece grupările izomorfe $-CH_2-CH_2-$, $-CH=CH-$, $-N=N-$, $-C\equiv C-$ se pot înlocui reciproc. În general, sunt izomorfe elementele apropiate în sistemul periodic și substanțele cu constituții similare, astfel încât acestea pot satisface condițiile de obținere a soluțiilor solide complet miscibile. Ca exemple se pot cita perechile: AgCl—NaCl, $PbBr_2$—$PbCl_2$, Co — Ni, Au — Ag, Au — Pt, Sn — Bi, naftalină — β-naftol.

Având în vedere că cei doi componenți ai sistemului (1 și 2) se pot substitui în orice proporție, înseamnă, practic, că acești componenți pot forma cristale mixte de orice compoziție între 1 și 2. În figura I.69 se prezintă dependența temperaturii de topire și a temperaturii de solidificare ale unei soluții binare de compoziție (exprimată prin fracția molară a substanței 2, notată cu X_2). De remarcat că la sistemele care formează cristale mixte temperatura de solidificare diferă de temperatura de topire a amestecului, diagrama de echilibru prezentând două curbe, una superioară, corespunzătoare temperaturilor finale de topire, denumită «Liquidus», și o curbă in-

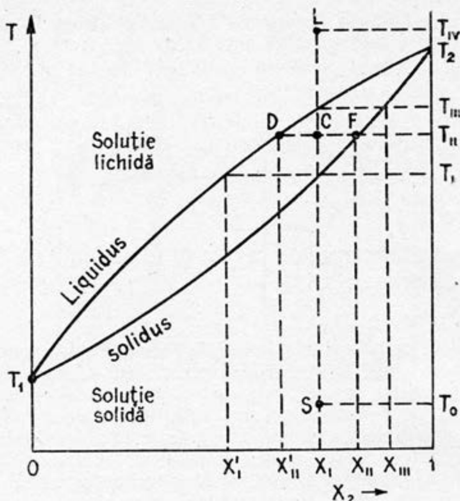


Fig. I.69. Diagrama de fază a unui sistem binar care formează cristale mixte

ferioară, corespunzătoare temperaturilor iniţiale de topire (sau temperaturilor finale de solidificare), denumită «Solidus».

Variaţia monotonă a curbelor «Solidus» (curba de topire) şi «Liquidus» (curba de solidificare) denotă că temperaturile de topire ale tuturor amestecurilor se situează intermediar temperaturilor de topire ale componenţilor puri T_1 şi T_2. Cele două curbe separă următoarele domenii:

a) domeniul de deasupra curbei «Liquidus», în care sistemul există sub forma soluţiei lichide;

b) domeniul de sub curba «Solidus» în care există soluţia solidă;

c) domeniul cuprins între cele două curbe în care coexistă soluţia lichidă (topitura) şi soluţia solidă (cristale mixte).

În timp ce substanţele pure au valori ale temperaturii de topire T_1 şi T_2 bine definite, amestecurile se caracterizează printr-un domeniu de topire (solidificare), mărimea acestui domeniu depinzând de compoziţia amestecului.

Dacă la încălzirea amestecului *S*, având compoziţia X_I, se atinge temperatura T_I, acesta începe să se topească, lichidul în echilibru cu solidul caracterizându-se prin compoziţia X'_I. La încălzirea acestui amestec până la T_{II}, deşi compoziţia globală se păstrează, lichidul şi solidul în echilibru vor avea compoziţiile respective X'_{II} şi X_{II}, proporţia lor fiind exprimată prin regula pârghiei (sau a momentelor):

$$n_s/n_l = \overline{DC}/\overline{CF}$$

unde n_s şi n_l reprezintă numărul de moli aflaţi în fază solidă, respectiv în fază lichidă.

Dacă temperatura creşte până la T_{III}, solidul dispare complet, topitura având aceeaşi compoziţie ca a amestecului solid de la care s-a plecat. Se observă că faza solidă şi cea lichidă îşi modifică în mod continuu compoziţiile, astfel încât la orice temperatură lichidul să fie mai bogat decât solidul în componentul uşor fuzibil (în cazul dat în componentul 1). În mod cu totul analog se discută procesul invers, de răcire a amestecului lichid L, de aceeaşi compoziţie X_I, pornind de la temperatura T_{IV}; separarea solidului începe la temperatura T_{III} şi este completă la temperatura T_I. La răcirea lichidului L, de compoziţie X_I, în prima fază se separă solidul de compoziţia X_{III} mai bogat în componentul greu fuzibil 2. Acest lucru stă la baza procedeului de separare a celor doi componenţi prin cristalizare fracţionară, o metodă de purificare prin recristalizare fiind topirea zonală. Unele sisteme care formează soluţii solide complet miscibile prezintă curbe liquidus—solidus cu un minimum (exemplu LiCl—NaCl, Au—Cu, KCl—KBr, Na_2CO_3—K_2CO_3; Cu—Ag; Cu—Mn; Co—Mn; Co—Cr; As—Sb), iar alte sisteme prezintă un maximum al temperaturii de topire (exemplu *d*-carvoximă — *l*-carvoximă).

Partea experimentală

Pentru determinarea temperaturilor de topire ale substanţelor pure (naftalină şi β-naftol) şi a amestecurilor lor de diverse compoziţii, se utilizează microscopul Böetius cu masă încălzitoare. Dis-

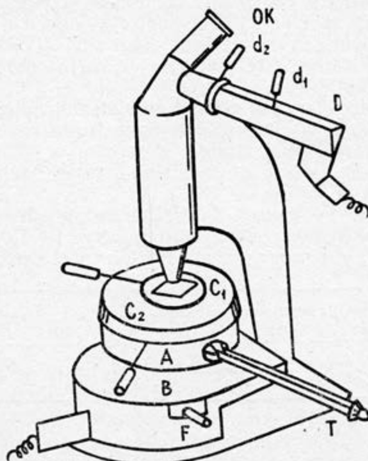


Fig. I.70. Microscopul Böetius

pozitivul este compus din: microscopul Böetius propriu-zis; masa de încălzire; reostatul de reglare a temperaturii; transformatorul pentru dispozitivul de iluminare și este prezentat în figura 1.70. Masa de încălzire este formată dintr-un bloc metalic circular *A* încălzit electric. Cu ajutorul unui dispozitiv de ancorare această masă se fixează la portobiectivul microscopului *B* care posedă un orificiu central. O lampă microscopică de 6 V și 5 W și un condensator rezistent la încălzire, situate sub orificiu, luminează simetric câmpul vizual al microscopului. Prin intermediul unei rezistențe reglabile cu volan se asigură o creștere a temperaturii cu 4°C pe minut, putându-se opri în apropierea punctului de topire. Un bloc de răcire, alimentat cu apă, poate grăbi răcirea la determinări în serie. Înregistrarea punctelor de răcire se efectuează cu termometre etalonate pentru diferite domenii care se introduc în tubul de protecție *T*, iar dispozitivul optic *D* atașat ocularului *OK* permite citirea gradațiilor termometrului în ocularul microscopului. Două camere protectoare de căldură cu geam de sticlă și fixate cu clemele cu arc C_1 și C_2 izolează substanța de curenții de aer. Substanța de cercetat pulverizată se pune pe un suport de sticlă, se acoperă cu o lamelă microscopică și este mărită de aproximativ 100 de ori. În cazul substanțelor volatile se utilizează cuve speciale.

Aparatul se mai poate utiliza pentru determinarea indicilor de refracție ai solidelor în lumină monocromatică, obținută cu un filtru roșu *F*. Practic, în lucrarea de față, se determină la microscop punctele de topire finale și inițiale și se trasează curba de echilibru «liquidus», respectiv, «solidus», pentru sistemul izomorf naftalină—β-naftol, pentru 9 compoziții cunoscute și pentru substanțele pure. Se determină apoi punctul de topire al unei compoziții necunoscute care se identifică cu ajutorul diagramei de echilibru:

a) se pune substanța între plăcuțele de sticlă curate și se fixează clemele C_1 și C_2;

b) se dispune termometrul paralel cu sistemul optic *D* și cu ajutorul șuruburilor d_1 și d_2 meniscul termometrului se aduce în câmpul vizual și se potrivește claritatea;

c) se deschide rezistența de încălzire care se fixează aproximativ la temperatura de topire;

d) Când se observă topirea, încălzirea se oprește, mărind rezistența, și se înregistrează punctul inițial, respectiv final, de topire. Datele experimentale se vor prezenta într-un tabel de forma:

Nr. det.	Compoziția amestecului naftalină—β naftol		t_{top}, °C	
	%β naftol [%(2)]	$x_{β\text{-naftol}}$ (X_2)	inițială	finală
1 . . .				

unde % β-naftol reprezintă concentrația procentuală a β-naftolului în amestecul omogen dat, iar $X_{\beta-naftol}$ este fracția molară corespunzătoare.

Se vor reprezenta grafic valorile t_{top}, °C, în funcție de $X_{\beta-naftol}=X_2$ (curbele «Solidus» și «Liquidus»), iar pe baza acestor curbe, prin măsurarea temperaturii de topire a unui amestec de compoziție necunoscută, se va determina fracția molară a β-naftolului în acest amestec.

Notă: Trasarea diagramei de fază se poate face și utilizând metoda de analiză termică, descrisă amănunțit în următoarea lucrare.

Lucrarea 12

Diagrama de fază a unui sistem cu eutectic. Analiza termică a unui sistem care nu formează cristale mixte

Aspecte teoretice

Dacă doi componenți ai unui sistem binar sunt total miscibili în topitură și total nemiscibili în fază solidă, diagrama de fază atestă prezența unui eutectic (figura I.71). La răcirea topiturii se stabilește un echilibru între soluția lichidă și cristalele unuia dintre componenți (1 sau 2). Astfel, în cazul componentului 1 relația van't Hoff se scrie sub forma:

$$\frac{d \ln K_1}{dT}=\frac{\Delta H_{m,\ top,\ 1}}{RT^2} \quad (I.225)$$

unde: K_1 — constanta de repartiție a componentului 1 între faza lichidă și cea solidă și este egală cu raportul X_1^l/X_1^s ; $\Delta H_{m,top,1}$ — căldura molară latentă de topire a componentului 1. Dar deoarece cele două substanțe nu formează cristale mixte, adică faza solidă este substanța 1 în stare pură ($X_1^s=1$), rezultă că: $K_1=X_1^l$. Astfel, după separarea variabilelor și integrarea ecuației (I.225), de la temperatura curentă T (când compoziția lichidului este X_1^l) până la valoarea temperaturii de topire a solidului (când $X_1^l=1$), se obține:

$$\ln X_1^l=-\frac{\Delta H_{m,\ top,\ 1}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{s,1}}\right) \quad (I.226)$$

In cazul componentului 2 se obține similar:

$$\ln X_2^l=-\frac{\Delta H_{m,\ top,\ 2}}{R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{s,2}}\right) \quad (I.227)$$

Ecuațiile (I.226) și (I.227) sunt cunoscute sub denumirea de ecuații Schröder-van Laar pentru sisteme cu eutectic. Reprezentarea grafică corespunzătoare acestor relații este, în fapt, exprimarea dependențelor $T—X_1$ și $T—X_2$ și corespunde curbelor $T_{s,1}E$ și $T_{s,2}E$ din figura I.61. Punctul E reprezintă soluția sistemului de ecuații (I.226)

și (I.227). La temperatura T_E cei doi componenți cristalizează concomitent. Exemple de sisteme cu un singur eutectic sunt: naftalină—*p*-nitrofenol, naftalină—difenilamină, naftalină—benzen, LiCl—KCl, CaO—MgO și unele aliaje (Pb—Ag, Cd—Sb etc).

Partea experimentală

Se va studia experimental sistemul binar naftalină—*p*-nitrofenol pentru care se va construi diagrama izobară temperatură—compoziție, utilizând metoda analizei termice (metoda curbelor de răcire). Metoda analizei termice constă în trasarea curbelor de răcire ale componenților puri lichizi și ale amestecurilor lichide de diverse compoziții.

Pentru trasarea curbelor de răcire se încălzește mai întâi sistemul dat (component pur sau amestec), până la obținerea unei mase fluide omogene, după care se întrerupe încălzirea. Se procedează apoi la răcirea controlată a sistemului care se plasează într-un recipient care să asigure un schimb de căldură lent și uniform între sistem și mediul exterior. Se urmărește variația temperaturii sistemului în funcție de timp, prin plasarea unui termometru (sau a unui instrument indicator de temperatură) în lichidul dat, acesta aflându-se sub agitare lentă. Înregistrând temperatura, la intervale de timp egale, se obțin curbele de răcire pentru un sistem dat (figura I.71). Curbele de răcire caracteristice componenților puri (*A* și *B* în figura I.71) exprimă o scădere regulată a temperaturii (pantă constantă) până ce se atinge temperatura de solidificare a componentului T_A sau T_B, când devine orizontală. Menținerea constantă a temperaturii la solidificarea substanței se explică prin eliberarea căldurii latente de topire a compusului dat. După solidificarea completă a componentului, temperatura începe să scadă din nou cu viteză constantă.

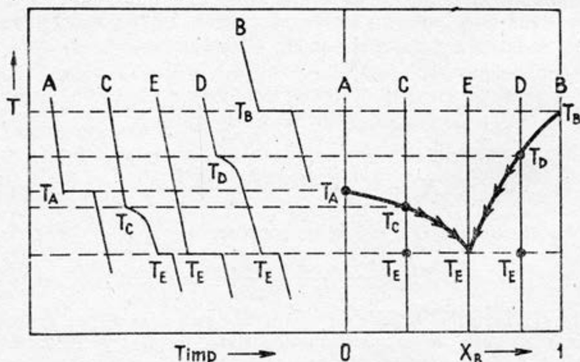


Fig. I.71. Curbe de răcire și diagrama de fază pentru un sistem de doi componenți nemiscibili în faza solidă (cu un singur eutectic)

Curbele de răcire ale unor amestecuri de o compoziţie dată *C* sau *D* prezintă o modificare de pantă la temperatura T_C, respectiv T_D, care se datorează solidificării componentului aflat în exces faţă de compoziţia eutectică. In acest caz nu se mai obţine un palier orizontal (ca în cazul componentului pur), ci o scădere a temperaturii cu o viteză din ce în ce mai mare, datorită faptului că, pe măsură ce se separă cristalele componentului în exces, se schimbă şi compoziţia topiturii şi deci şi temperatura de echilibru. După separarea întregului exces faţă de compoziţia eutectică, temperatura T_E rămâne constantă, separându-se cristale din ambii componenţi, cu o compoziţie corespunzătoare amestecului eutectic. Temperatura corespunzătoare eutecticului T_E este un punct invariant la presiune constantă (ca şi punctul de topire al unui component pur).

Dacă amestecul studiat are compoziţia eutectică *E*, curba de răcire prezintă un palier orizontal la temperatura T_E, mai coborâtă decât cea a componenţilor puri, compoziţia amestecului eutectic rămânând constantă în timpul separării cristalelor. Pentru aceeaşi cantitate totală de amestec lungimea palierului depinde de cantitatea de eutectic conţinută în amestecul respectiv, deci de compoziţia amestecului. Palierul maxim corespunde amestecului având compoziţia eutectică, iar un palier nul la temperatura eutectică indică componentele sistemului în stare pură. Uneori sistemul se poate răci, sub temperatura de solidificare, fără apariţia fazei solide (fenomenul de subrăcire a lichidului), dar imediat după formarea fazei solide se degajă căldura latentă de topire, ceea ce conduce la revenirea curbei la palierul corespunzător temperaturii de topire.

Pe baza curbelor de răcire corespunzătoare substanţelor pure şi diverselor amestecuri se trasează diagrama de fază a sistemului dat, utilizând procedeul prezentat în figura I.71.

Experimental se va proceda la realizarea a nouă amestecuri de naftalină—*p*-nitrofenol, cu compoziţii ce acoperă tot domeniul de concentraţie. Acestea se introduc în fiole de sticlă (de cca 20 cm^3) şi se încălzesc pe o baie de ulei până la topirea lor completă (aproximativ 120°C). Topitura se răceşte apoi lent şi uniform, prin scoaterea sa din baia de ulei şi introducerea într-o manta de sticlă. Existenţa stratului de aer dintre cele două fiole de sticlă asigură o răcire controlată, evitându-se fenomenul de subrăcire. Pentru înregistrarea temperaturii în fiola cu lichid se introduce un termometru cu precizie de zecime de grad. Agitarea sistemului lichid se poate face magnetic, introducând un magnet în lichidul dat. Citirea temperaturii se face din 15 în 15 secunde şi se continuă până la 25°C.

Se trasează curbele de răcire pentru componenţii puri şi pentru amestecurile de compoziţie cunoscută, reprezentând grafic variaţia de temperatură în funcţie de timp pentru diversele amestecuri studiate. Forma acestor curbe va fi similară cu cea prezentată în figura I.71, fiind specifică unui sistem care prezintă un eutectic. Pe baza acestor curbe de răcire se trasează apoi diagrama de fază prin marcarea temperaturii la care începe procesul de cristalizare

(marcată prin palier la componenții puri sau prima schimbare de pantă la amestecuri) în dreptul compozițiilor corespunzătoare (vezi figura I.71 care ilustrează acest procedeu). Prin unirea punctelor la care începe cristalizarea se obține curba de solidificare formată din două ramuri (T_A T_E și T_B T_E) care este denumită curba «Liquidus». Prin unirea puncteler la care s-a terminat solidificarea (temperatura palierelor pentru amestecuri) se obține curba de topire (curba «Solidus»), care este, în acest caz, o dreaptă paralelă cu axa absciselor, situată la temperatura T_E.

Datele experimentale se trec într-un tabel ca cel prezentat mai jos, valorile concentrațiilor date în acest tabel nefiind însă strict obligatorii.

Nr. det.	timp, s	Temperatura probei, °C					
		A	10% B	20% B	. . . .	90% B	B
1							
2							
.							
.							
.							

Din diagrama de fază, construită pe baza datelor din tabel, se citesc temperatura și compoziția eutecticului format din cele două substanțe A și B.

Lucrarea 13

Analiza termică a unui aliaj

Pe baza datelor de analiză termică se va trasa diagrama de echilibru în sistemul Sn — Pb, un aliaj folosit pentru lipit în industria electrotehnică. Pentru aceasta se pregătesc câteva aliaje de Sn și Pb, de compoziții cunoscute, care se pun în creuzete de porțelan și se introduc pe rând într-un cuptor (bloc metalic) încălzit electric. Creuzetul cu aliaj este prevăzut cu un capac prin care se introduce un termometru sau un termoelement pus în legătură cu un milivoltmetru. Cuptorul se conectează la sursa de curent și se încălzește până la cca 360°C, când aliajul se topește, apoi se deconectează cuptorul și se așteaptă ca temperatura să scadă, citind indicațiile senzorului de temperatură din minut în minut până ce temperatura atinge 170°C.

Pentru scoaterea termometrului din amestec se reîncălzește sistemul până la topire. Creuzetul, cu amestecul lichid deja analizat, se scoate din cuptor și în locul său se introduce creuzetul cu altă probă de analizat, procedând similar cu acest nou amestec.

După analiza tuturor amestecurilor se reprezintă grafic variaţia temperaturii în funcţie de timp (adică se trasează curbele de răcire) pentru întreaga serie de aliaje. Utilizând temperaturile de solidificare, citite pe aceste curbe, se trasează diagrama de fază a aliajului Sn — Pb (vezi procedeul discutat în lucrarea anterioară). Pentru substanţele pure se pot determina experimental temperaturile de topire sau se iau din tabele: Pb — 360°C şi Sn — 232°C.

C. Sisteme cu trei componenţi

Pentru un sistem ternar prezent într-o singură fază $\Phi=1$, conform legii fazelor a lui Gibbs, varianţa maximă este egală cu 4:

$$G_L=C-\Phi+2=3-1+2=4$$

Aceste patru grade de libertate (de exemplu temperatura, presiunea şi două concentraţii) ar implica o reprezentare grafică în patru dimensiuni. Dacă unul dintre parametri se menţine la o valoare constantă (de exemplu presiunea), atunci pentru un sistem ternar monofazic reprezentarea celorlalţi parametri se poate face în spaţiul tridimensional. Diagrama de fază se va reprezenta în acest caz cu ajutorul unei prisme triunghiulare, unde concentraţiile se vor scrie pe bază, iar temperatura pe verticală. Dacă alături de presiune se menţine şi temperatura constantă, atunci legea fazelor se scrie: $G_L=C-\Phi$, care în cazul când $\Phi=1$, devine $G_L=3-1=2$.

Dacă în sistemul ternar, aflat la P şi T constante, sunt prezente două faze $\Phi=2$, atunci: $G_L=3-2=1$, adică există un singur grad de libertate. Echilibrul de faze în sisteme ternare se reprezintă folosind sistemul de coordonate triunghiular propus de Gibbs, care va fi prezentat la o lucrare experimentală ce va fi descrisă mai jos.

Dacă o substanţă i are o solubilitate diferită în doi solvenţi lichizi nemiscibili, care formează două faze diferite α şi β, atunci, dacă pentru acest sistem ternar se ia ca variabilă independentă concentraţia componentului i într-unul din solvenţi, valoarea concentraţiei aceluiaşi component în celălalt solvent va fi dependentă de prima valoare. Legea care exprimă acest lucru este legea de distribuţie (repartiţie) Nernst:

$$C_i^\beta/C_i^\alpha=K_i\ (T,\ P) \tag{1.228}$$

unde $K_i\ (T, P)$ este constanta de distribuţie Nernst.

Dacă din sistemul de trei lichide unele lichide sunt total miscibile, iar altele parţial miscibile, atunci în diagrama triunghiulară se va exprima echilibrul dintre două faze lichide (echilibrul lichid—lichid pentru un sistem ternar). În cazul echilibrului lichid—vapori pentru un sistem ternar, ca şi la sistemul binar, interesează modul în care variază temperatura de fierbere în funcţie de compoziţie.

În ceea ce priveşte echilibrul solid—lichid pentru un sistem ternar există o multitudine de tipuri de sisteme. Pentru reprezen-

tarea echilibrului de faze în sistemul ternar se recurge la modelul prismei triunghiulare, dar, pentru a evita dezavantajele reprezentării spaţiale, se procedează la proiectarea curbelor pe planul orizontal al triunghiului compoziţiilor.

C.1. ECHILIBRUL LICHID—LICHID ÎNTR-UN SISTEM TERNAR

Lucrarea 14

Repartiţia unei substanţe între doi solvenţi nemiscibili. Legea de distribuţie Nernst

Lucrarea are ca scop studiul distribuţiei la echilibru a unui solvit între doi solvenţi nemiscibili. Repartiţia dintre doi solvenţi se foloseşte pe scară largă în practică pentru a extrage anumiţi componenţi din amestecuri, sub denumirea de extracţie cu solvenţi. Astfel de experienţe dau indicaţii privind asocierea sau disocierea solvitului într-una din faze, despre natura ionilor complecşi şi constantele lor de disociere.

Aspecte teoretice

Când două faze lichide sunt în echilibru, o substanţă dizolvată se va distribui între cele două faze, potrivit unui echilibru bine definit. Dacă considerăm că cei doi solvenţi de contact reprezintă fazele α şi β, iar solvitul care este prezent în fiecare strat este componentul i, atunci, conform condiţiei generale de echilibru, între fazele unui sistem eterogen, potenţialele chimice ale substanţei i în cele două faze vor fi egale, adică: $\mu_i^\alpha=\mu_i^\beta$. Scriind μ_i^α şi μ_i^β în funcţie de potenţialul chimic standard μ_i^θ şi de activitate a_i, obţinem:

$$\mu_i^{\theta,\alpha}(T,P)+RT\ \ln a_i^\alpha=\mu_i^{\theta,\beta}(T,P)+RT\ \ln a_i^\beta \qquad (I.229)$$

unde: a_i^α şi a_i^β— activităţile componentului i în cele două faze; $\mu_i^{\theta,\alpha}$ şi $\mu_i^{\theta,\beta}$ — potenţialele chimice standard ale componentului i în cele două faze. Relaţia (I.229) se poate scrie sub forma:

$$\ln\ (a_i^\beta/a_i^\alpha)=(\mu_i^{\theta,\beta}-\mu_i^{\theta,\alpha})/RT \qquad (I.230)$$

Deoarece membrul drept al ecuaţiei (I.230) este constant, la T şi P constante, se poate scrie deci:

$$a_i^\beta/a_i^\alpha=K_i\ (T,\ P) \qquad (I.231)$$

unde $K_i\ (T,\ P)$ este constantă pentru componentul i la o temperatură şi o presiune date, nedepinzând de concentraţie şi se numeşte constantă (coeficient) de distribuţie (repartiţie) Nernst. Ecuaţia (I.231) reprezintă forma generalizată a legii de distribuţie a lui Nernst şi arată că raportul activităţilor substanţei i în fazele α şi β aflate în echilibru, pentru T şi P date, este constant. Activitatea unui compo-

nent i se poate scrie ca produsul dintre fracția sa molară X_i și coeficientul de activitate γ_i, astfel încât ecuația (I.231) devine:

$$\gamma_i^{\beta} \cdot X_i^{\beta} / \gamma_i^{\alpha} \cdot X_i^{\alpha} = K_i\ (T, P) \qquad (I.232)$$

În soluții perfecte și diluate ideale, constanta de distribuție se exprimă în funcție de fracțiile molare ale componentului i în cei doi solvenți, deoarece $\gamma_i^{\alpha} = \gamma_i^{\beta} = 1$, adică:

$$K_i (T, P) = X_i^{\beta} / X_i^{\alpha} \qquad (I.233)$$

La concentrații mici raportul fracțiilor molare poate fi înlocuit cu cel al concentrațiilor molare C_i, astfel încât se obține forma uzuală a legii lui Nernst pentru soluții diluate:

$$C_i^{\beta} / C_i^{\alpha} = K_i\ (T, P) \qquad (I.234)$$

Ecuația (I.234) arată că, la T și P date, valorile concentrațiilor substanței i în cei doi dizolvanți nu se pot modifica independent: dacă se modifică una dintre concentrații, de exemplu C_i^{α}, atunci automat se modifică și cealaltă concentrație, astfel încât raportul lor să rămână totdeauna constant. Dacă una dintre faze are comportare ideală și cealaltă neideală, atunci (ecuația (I.232)) permite calcularea coeficientului de activitate în faza neideală.

În cazul fenomenelor de asociere sau disociere ale moleculelor substanței i în soluție, formularea constantei de distribuție reflectă aceste fenomene. Astfel, dacă solvitul se asociază, molecula sa fiind formată din m meri în faza β, potrivit reacției: $m\ A \rightleftharpoons (A)_m$, se poate arăta că legea lui Nernst se scrie, în acest caz, sub forma:

$$C_i^{\beta} / (C_i^{\alpha})^m = K \qquad (I.235)$$

Dacă asocierea nu este completă, valoarea lui m calculată din ecuația (I.235) nu va fi un număr întreg și poate varia cu concentrația. Cei mai potriviți pentru studiul de asociere sunt acizii carboxilici, deoarece, în general, aceștia formează molecule duble în solvenți nepolari sau în fază gazoasă, însă formează molecule simple în solvenți polari (ca de exemplu apa). Unii acizi carboxilici, ca de exemplu acidul acetic, sunt foarte slabi, încât ionizarea lor, în apă poate fi practic neglijată.

Utilizând legea de distribuție Nernst, se pot calcula volumul și numărul de extracții necesare pentru a extrage o substanță dizolvată dintr-un solvent, utilizând un al doilea solvent, nemiscibil cu primul, dar în care substanța dizolvată are o solubilitate mai mare (de exemplu extragerea I_2 cu CS_2 dintr-o soluție apoasă). Considerăm un volum V dintr-o soluție în care se află dizolvate g grame dintr-o substanță pe care urmează să o extragem cu un al doilea solvent. Peste volumul V se adaugă un volum l din al doilea solvent, nemiscibil sau puțin miscibil cu primul solvent. După prima extracție în soluția inițială rămân doar g_1 grame de substanță, restul de substanță, adică $(g - g_1)$ grame, trecând în cealaltă fază. Cores-

punzător, concentrațiile molare în cele două faze vor fi egale cu g_1/V, respectiv $(g - g_1)/l$, astfel încât valoarea constantei de distribuție Nernst va fi:

$$K = \frac{g_1/V}{(g - g_1)/l} \qquad (I.236)$$

Din ecuația (I.236) se poate obține explicitarea valorii g_1 sub forma:

$$g_1 = g \cdot KV/(KV+1) \qquad (I.237)$$

După extracția a doua, în solventul inițial vor rămâne g_2 grame de substanță și analog putem scrie:

$$g_2 = g_1 \cdot KV/(KV+1) \qquad (I.238)$$

Ținând seama de valoarea g_1 dată de ecuația (I.237), se obține:

$$g_2 = g \cdot (KV/KV+1)^2 \qquad (I.239)$$

și analog, după n extracții repetate, rezultă forma generală:

$$g_n = g \cdot (KV/KV+1)^n \qquad (I.240)$$

care permite calculul cantității de substanță g_n rămasă în soluția inițială, după n extracții cu un solvent nemiscibil cu primul. Din ecuația (I.240) se observă că este mai convenabil să se utilizeze o cantitate mai mică de solvent l și să se repete operația de mai multe ori.

Partea experimentală

Se va analiza distribuția acidului acetic între apă și eter etilic și între apă și benzen. Pentru aceasta se prepară patru soluții de acid acetic în apă de concentrații egale cu 1,00 mol/l; 0,75 mol/l; 0,50 mol/l și 0,025 mol/l. Aceste soluții se titrează pe rând, luând din fiecare câte 2 ml soluție de acid acetic, cu o soluție de NaOH care are concentrația de aproximativ 0,2 mol/l, în prezența fenolftaleinei, notând numărul de ml de NaOH utilizat pentru titrare. Se iau patru flacoane curate și uscate și se introduc în fiecare câte 20 ml soluție de acid acetic de concentrație diferită. Se adaugă apoi în fiecare flacon câte 20 ml eter etilic. Se astupă flacoanele cu dopuri și se termostatează cca 15 minute în termostat, fără a mai fi agitate, până se separă fazele. Fără a scoate flacoanele din termostat, se iau cu o pipetă uscată câte 2 ml soluție apoasă de acid acetic, din fiecare flacon, care se pun în patru pahare și apoi se titrează pe rând cu aceeași soluție de NaOH, în prezența fenolftaleinei; se notează volumul de NaOH consumat la titrare.

Se face o a doua serie de determinări, utilizând benzen în loc de eter etilic.

Calcule

Pentru calcularea constantei de distribuție a acidului acetic între eter și apă sunt necesare concentrațiile acidului acetic în cele

două faze. În timp ce concentrația acidului în faza apoasă C_i^β se află direct prin titrarea finală, concentrația acidului acetic în faza eterică C_i^β se află prin diferență: $C_i^\beta = (C_{oi} - C_i^\alpha)$, unde C_{oi} este concentrația inițială a acidului acetic. Constanta de distribuție a acidului acetic între cele două faze va fi:

$$K = C_i^\beta / C_i^\alpha = (C_{oi} - C_i^\alpha) / C_i^\alpha \qquad (I.241)$$

Deoarece concentrațiile sunt proporționale cu volumele soluțiilor de NaOH folosite la titrare, raportul concentrațiilor poate fi înlocuit cu raportul volumelor și deci:

$$K = V_i^\beta / V_i^\alpha = (V_{oi} - V_i^\alpha) / V_i^\alpha \qquad (I.242)$$

unde: V_{oi} — numărul de ml soluție de NaOH utilizați la titrarea a 2 ml soluție de acid acetic de concentrațiile 1,00; 0,75; 0,50 și 0,25 mol/l; V_i^α — numărul de ml de NaOH utilizați la titrarea a 2 ml soluție de acid acetic luați din faza apoasă a sistemului apă—eter pentru fiecare concentrație. Rezultatele se trec într-un tabel de forma:

c_{CH_3COOH}, mol/l	V_{oi}, ml	V_i^α, ml	V_i^β, ml	$K = V_i^\beta / V_i^\alpha$	$\overline{K}$
1,00					
0,75					
0,50					
0,25					

Calculele sunt similare în cazul utilizării benzenului.

Pentru calcularea gradului de asociere se reprezintă grafic ln C_i^β în funcție de ln C_i^α, când, conform ecuației:

$$\ln C_i^\beta = m \ln C_i^\alpha + \ln K$$

rezultată din logaritmarea ecuației (I.235), valoarea lui m se obține ca panta dreptei obținute în aceste coordonate. Se interpretează valoarea lui m obținută pentru cele două sisteme studiate.

Sugestii pentru alte lucrări

Se pot studia următoarele sisteme:
- iod în tetraclorură de carbon și apă;
- acid succinic în apă și eter etilic;
- acid salicilic în apă și cloroform;

— acid benzoic în apă și benzen.

În sistemul care conține acid succinic se va constata că nu au loc fenomene de asociere, în timp ce în cazul acidului benzoic acesta se va asocia într-unul din solvenți.

Lucrarea 15

Determinarea experimentală a curbei de solubilitate a unui sistem ternar. Diagrama Gibbs

Se vor determina experimental curba de solubilitate (izoterma de solubilitate) a unui sistem ternar ce conține doi componenți parțial miscibili, precum și linia de legătură și constanta de distribuție Nernst.

Aspecte teoretice

Dacă două lichide A și C sunt parțial miscibile, solubilitatea lor reciprocă poate fi influențată de adaosul unui al treilea component B. În cazul când lichidul B este solubil numai în unul dintre lichidele A și C, atunci, de obicei, solubilitatea lor reciprocă scade, iar dacă lichidul B este miscibil cu fiecare dintre lichidele A și C, atunci solubilitatea lor reciprocă crește. Tipul de sistem ternar este determinat de miscibilitatea celor trei componenți: pot fi parțial miscibile o pereche de lichide, două sau chiar toate cele trei perechi. Studiul diagramelor de fază ale acestor sisteme are o importanță teoretică și practică, fiind legat de procesul de extracție utilizat în metalurgie, în industria farmaceutică, în operația de fracționare a polimerilor etc.

Diagrama de fază a unui sistem ternar, la presiune și temperatură constante, se trasează utilizând modelul triunghiului echilateral (triunghiul Gibbs) ca sistem de coordonate, prezentat în fig. (I.72). Cei trei componenți puri sunt figurați în vârfurile *A*, *B*, *C* ale unui triunghi echilateral. Compozițiile sistemelor binare corespund unor puncte de pe laturile triunghiului, iar compozițiile ternare unor puncte din interiorul triunghiului Gibbs. Compoziția unui amestec ternar, reprezentată prin punctul *N*, se poate obține ducând paralelele la laturile triunghiului: *Na*, *Nb* și *Nc*. Conform celor știute din geometrie, $Na+Nb+Nc=$latura triunghiului. Dacă latura triunghiului se consideră egală cu 100 unități, atunci amestecul ternar are următoarea compoziție procentuală: $\overline{Ba}=\%$ A; $\overline{Cb}=\%$ B și $\overline{Ac}=\%$ C. În cazul dat se observă ușor că valorile compozițiilor procentuale sunt: 30% A; 60% B și 10% C. În sistemul ilustrat în figura (I.72) componenții A și C sunt parțial miscibili, iar perechea A și B și perechea B și C sunt total miscibile. La adăugarea treptată de component C peste componentul A se va forma, la început,

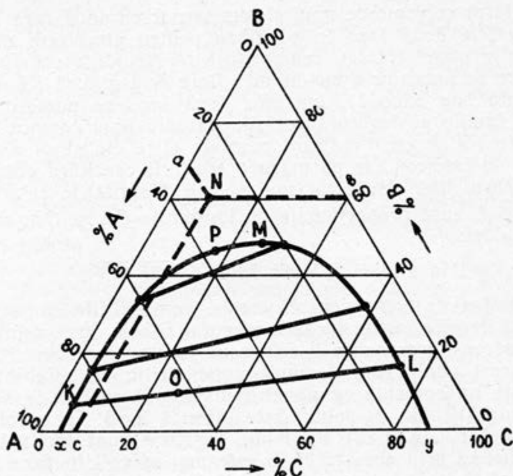


Fig. I.72. Diagrama de fază pentru un sistem ternar (A şi C sunt parţial miscibile)

un amestec omogen (soluţie). După depăşirea unei anumite concentraţii *x* a substanţei C, are loc saturaţia şi, ca urmare, amestecul se separă în două faze distincte: o fază formată din soluţia saturată a componentului C în A (având compoziţia procentuală egală cu *x*) şi o fază formată din soluţia saturată a substanţei A în C (având compoziţia *y*). Continuând adăugarea componentului C, cantitatea de fază *y* va creşte, iar cea de fază *x* va descreşte, dar compoziţiile lor se menţin constante. Însă, dacă proporţia componentului C depăşeşte valoarea *y*, una din faze dispare, rămânând numai cea formată din soluţia nesaturată a lui A în C.

Prin adăugarea unei cantităţi oarecare din componentul B la amestecul bifazic al componenţilor A şi C, acesta se va distribui între cele două faze lichide, formând două faze ternare în echilibru; la atingerea însă a unei anumite cantităţi a substanţei A se obţine o singură fază a amestecului ternar şi punctul corespunzător astfel rezultat se situează pe curba de solubilitate. Această curbă de echilibru (trasată în figura I.72) se obţine procedând în mod similar cu amestecuri binare de diverse compoziţii şi unind punctele corespunzătoare diverselor amestecuri ternare, la limita de trecere a sistemului bifazic în monofazic (fig. I.72).

Un sistem ternar cu o compoziţie corespunzătoare unui punct *N* (situat deasupra curbei de solubilitate) este format dintr-o singură fază (sistem omogen), iar un punct *O* (din interiorul curbei

de solubilitate) corespunde unui sistem ternar cu două faze (sistem eterogen). Cele două faze în echilibru pentru amestecul eterogen exprimat prin punctul O au compozițiile reprezentate prin punctele K și L, care se unesc prin așa-numita linie de legătură KL (dreapta conjugată sau conodă), iar cele două faze se numesc soluții conjugate. Liniile de legătură corespunzătoare unei compoziții globale diferite (O, R etc.) nu sunt paralele între ele și se distribuie sub formă de fascicol, iar pe măsura creșterii cantității componentului B, aceste linii devin tot mai scurte. Cantitățile relative ale fazelor K și L sunt proporționale cu lungimile $\overline{OL}$ și $\overline{OK}$, conform regulii pârghiei:

$$\text{Masa fazei } K/\text{Masa fazei } L=\overline{OL}/\overline{OK} \qquad (I.243)$$

Dacă cantitatea de component B crește, compozițiile conjugate se apropie una de alta, astfel încât în punctul P cele două soluții conjugate au aceeași compoziție și cele două faze se contopesc într-una singură. Acest punct este denumit punct critic de solubilitate, a cărui poziție nu coincide cu punctul maxim al curbei de solubilitate M pentru lichide cu solubilitate diferită în B. In cazul sistemului prezentat (fig. I.72) liniile de legătură sunt înclinate spre stânga, indicând prin aceasta că B este mai solubil în faza bogată în component C decât în faza mai bogată în component A.

In domeniul monofazic, situat deasupra curbei de solubilitate, sistemul este bivariant la P și T constante: $G_L=C-\Phi=3-1=2$ și pentru definirea lui trebuie să se specifice concentrațiile a doi dintre cei trei componenți (al treilea se deduce prin scăderea din 100 a sumei procentelor de masă sau din unitate a sumei fracțiilor molare ale celorlalți doi componenți). Domeniul eterogen (cu două faze), aflat sub curba de solubilitate este monovariant: $G_L=C-\Phi=3-2=1$ și deci definirea lui necesită cunoașterea concentrației unui singur component.

Curbele binodale variază cu temperatura astfel încât, dacă se ia temperatura ca variabilă, reprezentarea diagramei de fază se face utilizând o prismă triunghiulară cu temperatura înscrisă pe verticală.

Partea experimentală

Se propune pentru studiu sistemul ternar apă—cloroform—acid acetic, în care apa și cloroformul reprezintă amestecul de lichide parțial miscibile, în timp ce acidul acetic este total miscibil, atât cu apa, cât și cu cloroformul. Se prepară câte 50 g de soluții de concentrațiile 10; 25; 40 și 60 % acid acetic în apă și se termostatează la 25°C. După realizarea temperaturii de 25°C, soluțiile binare se titrează cu cloroform până la apariția primei opalescențe persistente, care este semnalul apariției unei noi faze. Se prepară, de asemenea, câte 50 g de soluții de acid acetic în cloroform de concentrațiile 10; 25; 40 și 60%, care, după termostatarea la 25°C, se titrează cu apă până la obținerea primei turbidități.

Se calculează compoziţia procentuală a amestecurilor ternare eterogene astfel obţinute şi se reprezintă în sistemul triunghiular Gibbs. La punctele obţinute pentru trasarea curbei de solubilitate, se adaugă şi cele două puncte de pe axa apă—cloroform, ce corespund solubilităţii reciproce a celor două lichide, şi anume: solubilitatea apei în cloroform este de 0,8%, iar a cloroformului în apă de 0,2%. Datele experimentale se înscriu într-un tabel în care se notează cantităţile din fiecare component şi concentraţia procentuală corespunzătoare separării în două faze a amestecului ternar, iar valorile obţinute pentru diverse determinări se fixează în diagrama triunghiulară.

Pentru construirea unei linii de legătură se prepară un amestec ternar eterogen ce corespunde unui punct *O* situat sub curba de solubilitate trasată (de exemplu 10% acid acetic, 45% apă şi deci 45% cloroform). Amestecul se termostatează la 25°C timp de minimum 20 minute, perioadă în care se realizează echilibrul dintre cele două faze, acidul repartizându-se între faza apoasă şi faza cloroformică. Apoi se separă cele două faze lichide şi se determină compoziţia lor. Pentru aceasta se iau probe de cca 5 ml din fiecare fază care se titrează cu soluţie de NaOH de concentraţie 0,2 N, folosind fenolftaleină ca indicator. Utilizând metoda picnometrică, se determină densităţile celor două faze şi astfel se poate calcula concentraţia în procente de masă a acidului acetic în fiecare fază. Se înţelege uşor că faza cloroformică, având densitate mai mare decât cea apoasă, va constitui stratul inferior de lichid. Concentraţiile acidului acetic determinate permit fixarea compoziţiilor fazelor în echilibru *K* şi *L*; aceste puncte se pot afla ducând paralele la latura H_2O—$CHCl_3$, la valorile date ale procentelor de masă ale acidului acetic în apă şi cloroform, până la intersecţia cu curba de solubilitate. Unind aceste două puncte obţinute, rezultă conoda (linia de legătură) corespunzătoare amestecului ternar eterogen studiat. În diagrama Gibbs se reprezintă de asemenea compoziţia amestecului ternar studiat şi conoda trebuie să treacă prin acest punct. Se repetă determinările pentru amestecuri ternare eterogene ce conţin 20; 30 şi 40% acid acetic, 45% cloroform şi restul apă, când se obţin alte conode.

Coeficientul de repartiţie Nernst a acidului acetic între apă şi cloroform se poate calcula, conform ecuaţiei (I.228), cunoscând concentraţiile acidului acetic în cele două faze:

$$K = \frac{\%\ \text{acid acetic în faza apoasă}}{\%\ \text{acid acetic în faza cloroformică}} \qquad \text{(I.244)}$$

Valoarea coeficientului *K* va fi aceeaşi pentru diversele sisteme studiate.

Cunoscând forma diagramei Gibbs pentru un sistem ternar dat, se pot efectua calcule privind procesul de extracţie, în vederea separării componenţilor amestecului.

Sugestii pentru alte lucrări

În cadrul unei lucrări experimentale se poate studia sistemul benzen—apă—acid acetic, la diferite temperaturi, când se va observa deplasarea limitei de separare între amestecul omogen și cel eterogen.

Capitolul I.3

SOLUȚII LICHIDE. PROPRIETĂȚILE SOLUȚIILOR LICHIDE. DETERMINAREA UNOR PARAMETRI STRUCTURAL-TERMODINAMICI DIN MĂSURĂTORI ÎN SOLUȚIE

I.3.1. Considerații teoretice

După forma potențialelor chimice ale componenților, soluțiile pot fi clasificate în: a) soluții ideale și b) soluții neideale. Pentru soluțiile ideale:

$$\mu_i = \mu_i^0 (T, P) + RT \ln X_i \qquad (I.245)$$

iar pentru soluțiile neideale:

$$\mu_i = \mu_i^0 (T, P) + RT \ln a_i = \mu_i^0 (T, P) + RT \ln (X_i \gamma_i) \qquad (I.246)$$

unde: μ_i^0 — potențialul chimic standard; a_i — activitatea; X_i — fracția molară: γ_i — coeficientul de activitate al componentului i. Valorile coeficienților de activitate depind de alegerea sistemului de referință. Pentru unele soluții, numite soluții perfecte, ecuația (I.245) se aplică pentru toți componenții și pentru întreg domeniul de concentrație (deci inclusiv pentru $X_i = 1$) astfel încât, în cazul unei soluții binare perfecte:

$$\mu_1 = \mu_1^0 (T, P) + RT \ln X_1 \qquad (I.247)$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 (T, P) + RT \ln X_2 \qquad (I.248)$$

unde: μ_1^0 și μ_2^0 — potențialele chimice ale componenților respectivi în stare pură. O categorie specială de soluții o constituie cea a soluțiilor diluate. În cazul unei soluții binare diluate în care componentul 1 este solventul, potențialele chimice sunt egale cu:

$$\mu_1=\mu_1^0(T,P)+RT\ \ln X_1 \tag{I.249}$$

$$\mu_2=\mu_2^0(T,P)+RT\ \ln X_2 \tag{I.250}$$

adică, doar pentru solvent, potențialul chimic standard este egal cu potențialul său chimic în stare pură: $\mu_1^0=\mu_0^1$, în timp ce pentru substanța dizolvată $\mu_2^0\neq\mu_2^0$. Dacă pentru caracterizarea abaterii de la idealitate, în locul activității, se utilizează coeficientul osmotic al solventului, Φ, atunci ecuația potențialului chimic al solventului (componentul 1) se scrie sub forma:

$$\mu_1=\mu_1^0(T,\ P)+\Phi\ RT\ln X_1 \tag{I.251}$$

în loc de:

$$\mu_1=\mu_1^0(T,P)+RT\ \ln\ (X_1\cdot\gamma_1) \tag{I.246}$$

cum ar rezulta din ecuația (I.246). Deci:

$$\Phi\cdot\ln X_1=\ln(X_1\cdot\gamma_1)\ \text{sau}\ (\Phi-1)=\ln\gamma_1/\ln X_1 \tag{I.252}$$

Valorile γ_1 și γ_2 sunt funcții de temperatură, presiune și compoziție, depinzând de alegerea sistemului de referință. O metodă de determinare a coeficienților de activitate este cea bazată pe măsurători de presiuni de vapori ale soluției (vezi lucrarea 2, pag. 115), în timp ce pentru determinarea coeficientului osmotic se preferă utilizarea proprietăților coligative ale soluțiilor (vezi lucrarea 9, pag. 143).

În cazul soluțiilor neideale, pentru obținerea unor mărimi extensive, în locul mărimilor molare (volum molar V_{mi}, entalpie molară H_{mi}) se utilizează mărimile molare parțiale (volum molar parțial $\overline{V_{mi}}$, entalpie molară parțială $\overline{H_{mi}}$ etc.). Astfel, pentru o soluție cu comportare ideală pe tot domeniul de compoziție (soluție perfectă) mărimea totală extensivă a amestecului Y_{id} este suma mărimilor molare corespunzătoare din stare pură Y_{mi}:

$$Y_{id}=n_1\ \ Y_{m1}+n_2\ \ Y_{m2} \tag{I.253}$$

În cazul unei soluții neideale mărimea totală își păstrează această formă simplă de aditivitate doar dacă se folosesc mărimile molare parțiale $\overline{Y}_{mi}$:

$$Y=n_1\ \ \overline{Y}_{m1}+n_2\ \ \overline{Y}_{m2} \tag{I.254}$$

Definiția acestor mărimi a fost abordată deja în capitolul «Termochimie» (lucrarea 4, pag. 43), iar aici adâncim semnificația acestor mărimi, în corelație cu metodele lor de determinare (vor fi expuse amănunțit cazul volumului și entalpiei). Abaterea soluțiilor neideale de la idealitate se exprimă sugestiv prin mărimile de exces. Pentru aceasta este necesară definiția noțiunii de mărime de amestecare Y^{am}, care se utilizează atât pentru soluțiile ideale, cât și pentru cele neideale; aceasta reprezintă diferența dintre mărimea

corespunzătoare soluției date și mărimea care ar corespunde componenților puri corespunzători:

$$Y^{am}=Y-Y^{c.p}=(n_1\ \overline{Y}_{m1}+n_2\ \overline{Y}_{m2})-(n_1\ Y_{m1}+n_2\ Y_{m2}) \quad (I.255)$$

Mărimea de exces Y^E reprezintă diferența dintre mărimea de amestecare a soluției neideale date Y^{am} și cea care ar corespunde soluției ideale Y^{am}_{id}, adică:

$$Y^E=Y^{am}-Y^{am}_{id} \quad (I.256)$$

Dacă se aplică ecuația (I.253) pentru energia Gibbs, după înlocuirea potențialelor chimice, pentru energia Gibbs de amestecare a unei soluții ideale se obține următoarea ecuație:

$$\Delta G^{am}_{id}=RT(n_1 \ln X_1+n_2 \ln X_2) \quad (I.257)$$

unde: n_1 și n_2 — numărul de moli ai celor doi componenți; X_1 și X_2 — fracțiile molare corespunzătoare. Pentru o soluție neideală, procedând la fel, rezultă:

$$\Delta G^{am}=RT[n_1 \ln (X_1\ \gamma_1)+n_2 \ln (X_2\ \gamma_2)] \quad (I.258)$$

încât energia Gibbs de exces a unei soluții neideale se va exprima prin ecuația:

$$\Delta G^E=RT\ [n_1 \ln \gamma_1+n_2 \ln \gamma_2] \quad (I.259)$$

Deci pentru determinarea energiei Gibbs de exces este necesară cunoașterea valorilor coeficienților de activitate. Având în vedere relația dintre energia Gibbs și entropie, redată prin ecuația $S=-(\partial G/\partial T)_P$, se vor obține și ecuațiile pentru entropia de amestecare și de exces. Volumele de amestecare și de exces, conform relației $V=(\partial G/\partial P)_T$, vor fi:

$$V^{am}_{id}=0 \quad (I.260)$$

$$V^{am}=RT\ [n_1\ (\partial \ln \gamma_1/\partial P)_T+n_2(\partial \ln \gamma_2/\partial P)_T)] \quad (I.261)$$

iar pentru o soluție neideală:

$$V^E=V^{am} \quad (I.162)$$

adică volumul de amestecare este nul în cazul soluției ideale, astfel încât pentru soluții neideale, volumul de exces reprezintă tocmai volumul de amestecare al soluției date. Entalpia de amestecare și de exces se poate calcula pe baza ecuației Gibbs-Helmholtz și va fi discutată la lucrarea de laborator (2).

În cazul soluțiilor diluate cu component dizolvat nevolatil presiunea de vapori a unei asemenea soluții P este mai mică decât a solventului pur corespunzător P_1^0 (vezi ecuația (I.142)) și, ca urmare, temperatura de fierbere a unei asemenea soluții este mai mare decât a solventului pur (ebuliometria), iar temperatura de congelare este mai mică decât a solventului pur (crioscopia), toate aceste proprietăți fiind denumite proprietăți coligative ale soluțiilor. O

altă proprietate coligativă a soluţiilor este presiunea osmotică şi va fi expusă în acest capitol ca metodă de determinare a masei molare şi a coeficienţilor viriali la soluţii de polimeri. În acest capitol se vor prezenta noi aspecte experimentale ale metodelor ebulioscopice şi crioscopice care au la bază utilizarea unor tehnici moderne de investigare şi, ca urmare, mărirea domeniului de aplicabilitate a acestor metode.

I.3.2. Lucrări de laborator

I.3.2.1. Mărimi molare parţiale. Mărimi de amestecare şi de exces la soluţii lichide

Lucrarea 1

Relaţii între volumul şi compoziţia amestecurilor. Determinarea volumelor molare parţiale şi a volumelor de amestecare şi de exces

Prin măsurători de densitate ale unor soluţii de alcool etilic în apă de diverse concentraţii, prin metoda picnometrică, se vor calcula volumele molare parţiale ale alcoolului etilic şi ale apei în aceste soluţii, precum şi volumele de amestecare şi de exces.

Aspecte teoretice

Volumul unui amestec este funcţie de presiune, temperatură şi compoziţia amestecului, iar la presiune şi temperatură constante, volumul amestecului va depinde doar de compoziţie. În cazul în care forţele intermoleculare din componenţi sunt slabe, iar configuraţia lor nu se schimbă în procesul de amestecare, volumul unui amestec se compune aditiv din volumele componenţilor puri V_1 şi V_2. Astfel volumul V_{id} al unui amestec format din n_1 moli din componentul 1, cu volumul molar V_{m1}, şi n_2 moli din componentul 2 cu volumul molar în stare pură egal cu V_{m2} se poate calcula în acest caz cu ecuaţia:

$$V_{id}=V_1+V_2=n_1\ V_{m1}+n_2\ V_{m2} \qquad (I.263)$$

Volumele molare ale componenţilor puri V_{m1} şi V_{m2} se calculează din masele molare M_1 şi M_2 şi densităţile componenţilor puri ρ_1 şi ρ_2 la temperatura şi presiunea date:

$$V_{m1}=M_1/\rho_1 \text{ şi } V_{m2}=M_2/\rho_2 \qquad (I.264)$$

Împărţind relaţia (I.263) la n_1+n_2, rezultă:

$$\frac{V_{id}}{(n_1+n_2)}=v_{id}=X_1\cdot V_{m1}+X_2\cdot V_{m2} \qquad (I.265)$$

unde: X_1 şi X_2 — fracţiile molare; v_{id} — volumul unui mol de amestec ideal.

Regula de aditivitate a volumelor exprimată prin ecuaţiile (I.263) şi (I.265) este riguros valabilă doar pentru amestecuri lichide cu comportare ideală, iar asemenea amestecuri se pot obţine, în principiu, din molecule nepolare cu structură chimică asemănătoare (de exemplu brombenzen şi clorbenzen). Majoritatea amestecurilor se abat însă de la această regulă simplă de aditivitate, moleculele substanţelor componente prezentând însuşiri chimice diferite. Variaţii mari de volum se produc când procesul de amestecare este însoţit de reacţii chimice între componenţi. Volumul amestecurilor cu comportare neideală poate fi redat exact prin înlocuirea volumelor molare ale componenţilor puri cu volumele molare parţiale corespunzătoare, mărimi a căror semnificaţie o precizăm în cele ce urmează.

Considerând un amestec format din n_1 moli din componentul 1 şi n_2 moli din componentul 2, potrivit regulilor de calcul diferenţial, variaţia elementară a volumului amestecului dV este dată de următoarea expresie, la P şi T constante:

$$\mathrm{d}V=\left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_2}\cdot dn_1+\left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_1}\cdot dn_2 \qquad (I.266)$$

Termenii $(\partial V/\partial n_1)_{P,T,n_2}$ şi $(\partial V/\partial n_2)_{P,T,n_1}$ reprezintă variaţia volumului total la adăugarea unui mol din componentul 1, respectiv 2, la un volum foarte mare de amestec, aflat la P şi T constante, astfel încât concentraţia amestecului să nu varieze sensibil şi se numeşte volum molar parţial al componentului 1, respectiv 2, notat mai simplu cu $\overline{V}_{m1}$ şi, corespunzător, $\overline{V}_{m2}$, adică:

$$\overline{V}_{m1}=(\partial V/\partial n_1)_{P,T,n_2} \text{ şi } \overline{V}_{m2}=(\partial V/\partial n_2)_{P,T,n_1} \qquad (I.267)$$

Relaţia (I.266) se poate rescrie acum sub forma:

$$\mathrm{d}V=\overline{V}_{m1}\cdot \mathrm{d}n_1+\overline{V}_{m2}\cdot \mathrm{d}n_2 \qquad (I.268)$$

Volumele molare parţiale $\overline{V}_{m1}$ şi $\overline{V}_{m2}$ pot avea valori mai mari decât volumele corespunzătoare din stare pură V_{m1} şi V_{m2} (abatere pozitivă de la idealitate) sau mai mici decât acestea (abatere negativă de la idealitate) în funcţie de natura celor doi componenţi. La temperatură şi presiune constante valorile volumelor molare parţiale depind de compoziţia amestecului. Integrând ecuaţia (I.268) de la zero la n_1 şi, respectiv, n_2, dar menţinând constante temperatura, presiunea şi compoziţia amestecului, se obţine:

$$V=n_1\,\overline{V}_{m1}+n_2\,\overline{V}_{m2} \qquad (I.269)$$

care prin împărţire la n_1+n_2 conduce la:

$$V/(n_1+n_2)=v=X_1\,\overline{V}_{m_1}+X_2\,\overline{V}_{m2} \qquad (I.270)$$

uned: v — volumul unui mol de amestec cu comportare neideală; V — volumul a n_1+n_2 moli de amestec cu comportare neideală.

De remarcat că, în timp ce volumele molare V_{m1} şi V_{m2} au numai valori pozitive, volumele molare parţiale $\overline{V}_{m1}$ şi $\overline{V}_{m2}$ pot avea şi valori negative; conform ecuaţiei (I.267) de definiţie, se observă că, dacă la amestecare are loc o creştere de volum, atunci volumele molare parţiale sunt pozitive, iar dacă amestecarea este însoţită de o scădere de volum, atunci volumele molare parţiale au valori negative. Dacă se defineşte volumul de amestecare al unei soluţii prin ecuaţia (I.255), atunci pentru o soluţie ideală:

$$V_{id}^{am}=V_{id}-(n_1\,V_{m1}+n_2\,V_{m2})=0 \qquad (I.271)$$

în timp ce pentru o soluţie neideală:

$$V^{am}=V-(n_1\,V_{m1}+n_2\,V_{m2})=(n_1\,\overline{V}_{m1}+n_2\,\overline{V}_{m2})-(n_1\,V_{m1}+n_2\,V_{m2}) \qquad (I.272)$$

Volumul de exces al unei soluţii (neideale) va fi, conform ecuaţiei (I.256):

$$V^E=(V^{am}-V_{id}^{am})=V^{am}=(n_1\,\overline{V}_{m1}+n_2\,\overline{V}_{m2})-(n_1\,V_{m1}+n_2V_{m2}) \qquad (I.273)$$

Deci la formarea unei soluţii ideale nu are loc o variaţie de volum, iar o soluţie neideală se caracterizează printr-un volum de exces V^E, care este egal tocmai cu variaţia de volum care însoţeşte amestecarea celor doi componenţi V^{am}, deoarece $V_{id}^{am}=0$. Dacă volumul de exces al soluţiei se raportează la un mol de soluţie, se defineşte volumul de exces molar v^E:

$$v^E=V^E/(n_1+n_2)=(X_1\,\overline{V}_{m1}+X_2\,\overline{V}_{m2})-(X_1\,V_{m1}+X_2\,V_{m2}) \qquad (I.274)$$

Restructurând ecuaţia (I.274), se obţine:

$$v^E=n_1\,(\overline{V}_{m1}-V_{m1})+n_2\,(\overline{V}_{m2}-V_{m2})=n_1\,V_{m1}^E+n_2V_{m2}^E \qquad (I.275)$$

unde

$$V_{m1}^E=(\overline{V}_{m1}-V_{m1}) \text{ şi } V_{m1}^E=(\overline{V}_{m2}-V_{m2}) \qquad (I.276)$$

sunt volumele de exces ale celor doi componenţi. Desigur că pentru soluţiile ideale $V^E=0$, $V_{mi}^E=0$, $v^E=0$, volumele de exces fiind mărimi specifice soluţiilor neideale.

Metode de determinare a volumelor molare parţiale

Dintre metodele de determinare a volumelor molare parţiale prezentăm metoda directă şi metoda interceptelor.

1. Metoda directă (metoda tangentei). Această metodă are la bază relaţia de definiţie a volumului molar parţial (ecuaţia (I.267)); astfel, dacă se determină experimental volumul total al soluţiei V la diferite valori n_2 (menţinând n_1 constant) şi se reprezintă grafic în funcţie de n_2, volumul molar parţial $\overline{V}_{m2}$ al componentului 2 se poate obţine, pentru concentraţia dată, din panta tangentei la curbă în punctul considerat. În asemenea determinări se preferă însă exprimarea concentraţiei în molalităţi (m) astfel încât, având în vedere definiţia molalităţii, rezultă:

$$n_2 = m \text{ şi } n_1 = 1000/M_1 = \text{const} \tag{I.277}$$

unde M_1 reprezintă masa molară a componentului 1, exprimată în g/mol. Deci, reprezentând grafic volumul total al soluţiei V, în funcţie de molalitatea m, se obţine o curbă, iar pentru o molalitate dată, redată prin punctul M din figura I.73, ducând tangenta la curbă, se obţine volumul molar parţial $\overline{V}_{m2}$, la concentraţia dată, ca panta acestei tangente:

$$\text{tg}\,\alpha = (\partial V/\partial m)_{P,T} = \overline{V}_m \tag{I.278}$$

La altă concentraţie, reprezentată prin punctul N, panta tangentei la curbă va fi diferită de cea corespunzătoare punctului M şi deci valoarea volumului molar parţial $\overline{V}_{m2}$ va avea altă valoare. Volumul molar parţial al componentului 1, într-o soluţie de concentraţie dată $\overline{V}_{m1}$ se poate calcula cunoscând valoarea $\overline{V}_{m2}$ şi volumul total al soluţiei la concentraţia dată.

2. **Metoda interceptelor.** Metoda interceptelor are avantajul de a conduce la obţinerea simultană a volumelor molare parţiale ale celor doi componenţi pentru orice compoziţie dată. Această metodă are la bază măsurarea volumului unui mol de amestec v la diferite valori ale fracţiei molare X_2, specifice sistemului dat. Dacă se duce

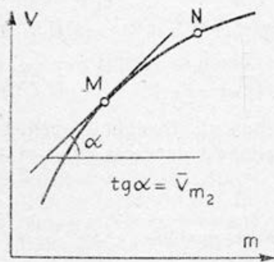


Fig. I.73. Metoda tangentei

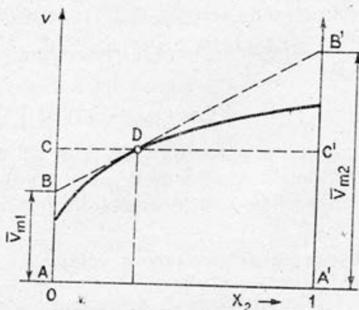


Fig. I.74. Metoda interceptelor

tangenta la curba obţinută, într-un punct dat D, aceasta intersectează pe ordonata ce corespunde la $X_2=0$ (şi deci $X_1=1$) un segment $\overline{AB}=\overline{V}_{m1}$, iar pe ordonata ce corespunde fracţiilor molare $X_2=1$ (şi deci $X_1=0$) un segment $A'B'$ egal cu $\overline{V}_{m2}$. Aceasta se poate demonstra uşor, analizând figura I.74.

Partea experimentală

Volumul total al soluţiilor V de diverse molalităţi m necesar pentru calculul volumului molar parţial $\overline{V}_{m2}$ din ecuaţia (I.278) se poate obţine din măsurători de densitate ale soluţiilor date.

$$V=\frac{\text{masa soluţiei}}{\text{densitatea soluţiei}}=\frac{n_1M_1+n_2M_2}{\rho}=\frac{M_1\left(\frac{1000}{M_1}\right)+mM_2}{\rho}=\frac{1000+mM_2}{\rho} \tag{I.279}$$

Pentru metoda interceptelor este necesară cunoaşterea volumului unui mol de amestec v la diverse valori ale fracţiei molare X_2 şi deci, utilizând ecuaţia (I.279), rezultă:

$$v=\frac{V}{n_1+n_2}=\frac{1000+mM_2}{\rho(n_1+n_2)}=\frac{1000+mM_2}{\rho\,[(1000/M_1)+m]} \tag{I.280}$$

sau:

$$v=\frac{V}{n_1+n_2}=\frac{n_1M_1+n_2M_2}{\rho\,(n_1+n_2)}=\frac{X_1M_1+X_2M_2}{\rho} \tag{I.281}$$

Relaţia dintre molalitatea m şi fracţia molară X_2 este:

$$X_2=m/[(1000/M_1)+m] \tag{I.282}$$

date fiind relaţiile de definiţie: $X_2=n_2/(n_1+n_2)$, iar $m=1000\cdot g_2/M_2\times g_1=n_2\cdot 1000/g_1$, unde g_1 şi g_2 sunt masele celor doi componenţi.

Experimental se vor prepara soluţii de C_2H_5OH şi apă de diverse concentraţii pentru a acoperi toată gama de compoziţie (cca 10 soluţii) şi se vor determina densităţile lor, utilizând metoda picnometrică. Conform acestei metode, ecuaţia de calcul a densităţii unei soluţii apoase ρ^t la temperatura t va fi dată de ecuaţia:

$$\rho^t=\rho^t_{H_2O}\cdot(g_3-g_1)/(g_2-g_1) \tag{I.283}$$

unde: $\rho^t_{H_2O}=\rho^t_1$ — densitatea apei la aceeaşi temperatură; g_1 — masa picnometrului gol; g_2 — masa picnometrului cu apă; g_3 — masa picnometrului cu soluţia de concentraţie dată. Deci determinarea densităţii unei soluţii de o concentraţie dată se va reduce la efectuarea a trei cântăriri, densitatea apei pure $\rho_{H_2O}=\rho_1$ fiind cunoscută la temperatura t de lucru. Astfel se va cântări picnometrul gol obţinând masa g_1, apoi acesta se va umple cu apă pură, când se va obţine masa g_2 şi după uscare se va umple cu soluţia dată, când se va obţine masa g_3. Pentru o aceeaşi soluţie determinările se repetă de 2—3 ori. Se procedează la fel pentru toate soluţiile.

Densitatea alcoolului etilic pur ρ_2 la temperatura de lucru se poate lua din tabele sau se poate determina prin metoda picnometrică, procedând experimental ca și pentru soluții. Volumul total V al soluțiilor ce conțin 1000 g apă și m moli de alcool etilic se calculează cu ecuația (I.279), cunoscând densitățile corespunzătoare soluțiilor de molalitate m. Se vor prezenta grafic valorile V astfel calculate, în funcție de m, când se obține o curbă. Ducând tangenta la curba experimentală, la diverse valori m, se obțin, din pantele tangentelor, valorile volumului molar parțial al alcoolului etilic $\overline{V}_{m2}$ la aceste molalități.

Valorile volumului molar parțial al apei $\overline{V}_{m1}$ la o molalitate m se pot obține pe baza relației (I.269), care se scrie astfel:

$$V=\left(\frac{1000}{M_1}\right)\overline{V}_{m1}+m\ \overline{V}_{m2};\ \overline{V}_{m1}=\frac{V-m\overline{V}_{m2}}{(1000/M_1)}$$

adică din volumul total al soluției V și volumul molar parțial al alcoolului etilic $\overline{V}_{m2}$, la molalitatea dată, cu $M_1=M_{H_2O}=18{,}016$ g/ /mol. Pentru calcularea volumului molar parțial prin metoda interceptelor se deduce volumul unui mol de amestec v de molalitate m cu ecuația (I.280) și se reprezintă grafic în funcție de valoarea X_2 obținută cu ecuația (I.282), când se obține o dependență ca în figura I.74. Ducând tangenta la curba obținută, la o anumită valoare X_2, se obțin simultan valorile $\overline{V}_{m1}$ și $\overline{V}_{m2}$ la concentrația dată prin intersecția cu ordonatele $X_2=0$ și, respectiv, $X_2=1$ (vezi figura I.74). Se procedează la fel pentru alte concentrații. Se compară valorile $\overline{V}_{m1}$ și $\overline{V}_{m2}$ obținute prin cele două metode, pentru o soluție de aceeași concentrație.

Pentru a calcula volumele molare de exces ale celor doi componenți (ecuația I.276) și volumul molar de exces al soluției (ecuația I.274) este necesară cunoașterea valorilor volumelor molare ale apei și C_2H_5OH în stare pură (V_{m1} și V_{m2}) care se vor calcula cu ecuația (I.264), cunoscând densitățile celor doi componenți în stare pură. Rezultatele obținute se vor interpreta în corelație cu structura chimică a celor doi componenți. Datele se vor centraliza într-un tabel de forma următoare:

Nr. det.	m	X_2	ρ, g/ml	V, ml	v, ml/mol	V_{m1}, ml/mol	$\overline{V}_{m2}$, ml/mol	v^E, ml/mol	V^E_{m1}, ml/mol	V^E_{m2}, ml/mol
1 . . .										

In calculele privitoare la determinarea tăriei sau la diluarea unei soluţii de alcool etilic în apă, este necesar să se ţină seama de faptul că la diluarea alcoolului cu apă se produce o micşorare de volum. Această micşorare este dependentă de concentraţie (la o presiune şi temperatură date); cea mai mare micşorare de volum se produce atunci când se amestecă 52 volume de alcool etilic cu 48 volume de apă şi se obţin numai 96,3 volume amestec. De acest fenomen trebuie să se ţină seama şi în industria băuturilor alcoolice.

Lucrarea 2

Determinarea entalpiei de exces a unei soluţii binare

Amestecarea a doi componenţi, cu formarea unei soluţii lichide, poate fi însoţită de o variaţie de entalpie sau nu, în funcţie de natura chimică a componenţilor. Dacă între componenţii soluţiei se manifestă forţe de interacţiune mai mari decât cele existente între moleculele de acelaşi fel, atunci amestecarea are loc cu scăderea entalpiei sistemului, iar dacă aceste forţe sunt mai mici decât cele dintre moleculele identice, atunci are loc o creştere a entalpiei sistemului. În caz că la amestecare nu are loc o variaţie a tăriei forţelor de interacţiune, nu apare o variaţie de entalpie a sistemului.

Natura şi tăria acestor interacţii determină deci valoarea şi semnul entalpiei de amestecare, astfel încât din măsurători ale căldurilor de amestecare se pot obţine informaţii structural-termodinamice asupra sistemului dat.

Entalpiile de amestecare şi de exces corespunzătoare unor soluţii ideale şi neideale se pot obţine pe baza ecuaţiei *G—H*, care leagă entalpia de energia Gibbs:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G^{am}/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{\Delta H^{am}}{T^2} \qquad (I.284)$$

astfel încât, pe baza ecuaţiilor (I.257), (I.258) şi (I.259), rezultă:

$$\Delta H^{am}_{id} = 0 \qquad (I.285)$$

$$\Delta H^{am} = -RT^2\left[n_1\left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T}\right)_P + n_2\left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T}\right)_P\right] \qquad (I.286)$$

iar

$$\Delta H^E = \Delta H^{am} - \Delta H^{am}_{id} = \Delta H^{am} \qquad (I.287)$$

Deci la formarea unei soluţii ideale nu are loc o variaţie de entalpie, iar entalpia de exces pentru o soluţie neideală dată este egală cu entalpia sa de amestecare. Problema determinării entalpiei de exces se reduce deci la determinarea entalpiei de amestecare a soluţiei date, ceea ce se poate realiza direct pe cale calorimetrică, procedându-se experimental ca la lucrarea de laborator 3 (pag. 41). Dacă se dispune de date privitoare la calculul coeficienţilor de activitate ai componenţilor la diferite temperaturi, atunci pentru calculul valorii entalpiei de exces se utilizează, desigur, ecuaţia (I.286).

1.3.2.2. Proprietăţi coligative ale soluţiilor. Posibilităţi de utilizare pentru determinări de mase molare la substanţe macromoleculare

Proprietăţile coligative ale soluţiilor sunt caracterizate prin aceea că mărimea proprietăţii măsurate depinde de fracţia molară a substanţei dizolvate X_2, deci de concentraţia substanţei dizolvate (numărul particulelor solvite), şi nu de natura lor. Deci, pentru o soluţie de aceeaşi fracţie molară X_2 vor corespunde o aceeaşi scădere a presiunii de vapori, $(P_1^0 - P)/P_1^0$, o aceeaşi creştere a temperaturii de fierbere θ_e şi o aceeaşi scădere a temperaturii de congelare θ_c, adică:

$$(P_1^0 - P)/P_1^0 = \theta_e/k_e' = \theta_c/k_c' = X_2 \qquad (I.287)$$

Deoarece $X_2 = n_2/(n_1+n_2) = (g_2/M_2)/(g_1/M_1)+(g_2/M_2)$, iar pentru soluţii diluate $X_2 \cong (g_2/M_2)/(g_1/M_1)$, cele trei proprietăţi pot fi utilizate pentru determinarea masei molare a substanţei dizolvate M_2:

$$M_2 = \frac{g_2 \cdot M_1 \cdot P_1^0}{g_1\,(P_1^0 - P)} = \frac{k_e' \cdot g_2 \cdot M_1}{g_1 \cdot \theta_e} = \frac{k_c' \cdot g_2 \cdot M_1}{g_1 \cdot \theta_c} \qquad (I.288)$$

Aceasta se poate realiza efectuând determinări experimentale la soluţii ce conţin o masă g_2 de substanţă dizolvată într-o masă g_1 de solvent, valorile P_1^0, k_e' şi k_c' fiind cunoscute pentru solventul dat.

Din ecuaţia (I.288) se observă că, pe măsura creşterii masei molare a substanţei dizolvate M_2, valoarea proprietăţii măsurate $(P_1^0 - P)$, θ_e sau θ_c se reduce, deci efectele condiţionate de proprietăţile coligative scad, astfel încât apare o limită a posibilităţii de determinare a masei molare prin tonometrie, crioscopie şi ebuliometrie. Metoda ebulioscopică şi metoda crioscopică se pot aplica, practic, până la mase molare în jur de 10^3, posibilitatea lor prelungindu-se până la mase de cca $3 \cdot 10^4$ în cazul utilizării unor instrumente adecvate de măsurare a variaţiilor de temperatură.

O a patra proprietate coligativă a soluţiilor este presiunea osmotică Π, care se poate scrie, de asemenea, în funcţie de X_2 şi deci va permite determinarea valorii M_2 (vezi lucrarea de laborator 5, pag.

185). Metoda presiunii osmotice presupune existența unei membrane semipermeabile, care să permită doar trecerea solventului pur, și nu a substanței dizolvate, ceea ce se poate realiza mai ușor în cazul unei substanțe macromoleculare și, ca urmare, această metodă s-a dezvoltat în legătură cu determinarea maselor molare ale substanțelor macromoleculare.

Toate cele patru proprietăți coligative expuse mai sus conduc la o valoare medie numerică a masei molare a unei substanțe macromoleculare $\overline{M}_n$, având în vedere că proprietatea măsurată depinde de numărul particulelor solvite. Alte metode utilizate pentru determinarea de mase molare la polimeri conduc la alte tipuri de medii ale maselor molare. Într-adevăr, o substanță macromoleculară naturală sau sintetică este un amestec de molecule cu diverse mase moleculare, adică prezintă o polidispersie a maselor moleculare astfel încât pentru asemenea amestecuri polidisperse din punctul de vedere al maselor moleculare, masa moleculară obținută cu o metodă sau alta va fi întotdeauna o valoare medie. Această valoare medie poate avea mărimi diferite pentru unul și același produs, în dependență de principiul care stă la baza metodei sale de determinare. Astfel în timp ce din proprietățile coligative se obține o masă moleculară medie numerică $\overline{M}_n$, prin metoda difuziei luminii se obține o masă molară medie ponderală (gravimetrică) $\overline{M}_W$, deoarece în acest caz, proprietatea măsurată (mărimea intensității luminii difuzate) depinde de aportul masic al diferitelor fracțiuni prezente.

Cele mai răspândite tipuri de mărimi medii sunt: masa molară medie numerică $\overline{M}_n$, media gravimetrică $\overline{M}_W$, media *z*, $\overline{M}_z$ și media viscozimetrică $\overline{M}_\eta$. Pentru exprimarea acestor medii, se definesc fracția numerică ν_i, respectiv fracția gravimetrică ω_i, ale speciilor moleculare cu masa moleculară M_i, și anume:

$$\nu_i = N_i/\Sigma\, N_i \text{ și } \omega_i = g_i/\Sigma\, g_i = N_i\, M_i/\Sigma\, N_i\, M_i \qquad (I.289)$$

unde: N_i — numărul de molecule; g_i — masa speciei *i* de molecule. Masa moleculară medie numerică $\overline{M}_n$ va fi calculată în funcție de aportul numeric al fiecărei fracțiuni la valoarea medie, și deci:

$$\overline{M}_n^* = \Sigma\, \nu_i\, M_i = \Sigma\, N_i\, M_i/\Sigma\, N_i \qquad (I.290)$$

în timp ce masa moleculară medie gravimetrică $\overline{M}_W$ se va obține din aportul masic al fiecărei fracțiuni la masa totală a probei:

$$\overline{M}_W = \Sigma\, \omega_i\, M_i = \Sigma\, g_i\, M_i/\Sigma g_i = \Sigma\, N_i\, M_i^2/\Sigma\, N_i\, M_i \qquad (I.291)$$

Utilizând o metodă bazată pe ultracentrifugarea soluției de polimer, se obține o masă moleculară medie de cântărire $\overline{M}_z$:

$$\overline{M}_z = \Sigma\, W_i\, M_i^2/\Sigma\, W_i\, M_i = \Sigma\, N_i\, M_i^3/\Sigma\, N_i\, M_i^2 \qquad (I.291')$$

Prin măsurători viscozimetrice se obține o masă molară medie viscozimetrică $\overline{M}_\eta$. Pentru un polimer monodispers $\overline{M}_n = \overline{M}_W = \overline{M}_z = \overline{M}_\eta$, în timp ce pentru un polimer eterogen din punctul de vedere al

maselor moleculare $\overline{M}_z > \overline{M}_w > \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$. In tabelul I.10 se dau limitele de determinare ale maselor moleculare ale diferitelor metode utilizate.

Tabelul I.10. Domeniul de mase moleculare corespunzător diferitelor metode de determinare

Nr. crt.	Metoda de determinare a masei moleculare	Media	Domeniul de mase moleculare
1	Determinarea chimică a grupelor finale	$\overline{M}_n$	până la cca $3 \cdot 10^4$
2	Ebulioscopie, crioscopie, distilare izotermă	$\overline{M}_n$	până la cca $3 \cdot 10^4$
3	Osmometrie	$\overline{M}_n$	10^3—10^6
4	Difuzia luminii	$\overline{M}_w$	10^4—10^7
5	Difuzia şi sedimentarea în ultracentrifugă	$\overline{M}_W$; $\overline{M}_z$	10^4—10^7
6	Viscozimetria	$\overline{M}_\eta$	nelimitat

Lucrarea 3

Osmometria cu presiune de vapori. Metoda «termoelectrică» de măsurare a maselor molare la substanţe micro- şi macromoleculare

Aspecte teoretice

In principiu, metoda osmometriei cu presiune de vapori, denumită şi metoda «termoelectrică» sau «vaporimetrică», poate fi comparată cu ebuliometria, diferenţa constând în faptul că determinările nu se fac la punctul de fierbere, ci la o temperatură aflată sub temperatura de fierbere a solventului utilizat. Această metodă este bazată pe măsurarea diferenţei de temperatură dintre o picătură de dizolvant pur şi alta de soluţie, care se află într-un vas mic ce conţine solvent şi în care se realizează o atmosferă saturată de vapori de solvent (fig. I.75). Cele două picături sunt suspendate, datorită tensiunii superficiale, de două mici baghete, în interiorul cărora se află un termistor minuscul. Vaporii dizolvantului se condensează pe picătura de soluţie, cu tensiunea de vapori mai coborâtă şi eliberează căldura de condensare, ridicând temperatura picăturii, până când tensiunea de vapori o egalează pe cea a dizolvantului pur, aflat la temperatura iniţială mai coborâtă. Diferenţa de temperatură măsurată între cele două picături, cu ajutorul termistoarelor, are semnificaţia unei denivelări ebulioscopice, dar nu la temperatura de fierbere a solventului, ci la o temperatură mai mică decât aceasta. Metodă dată necesită cantităţi

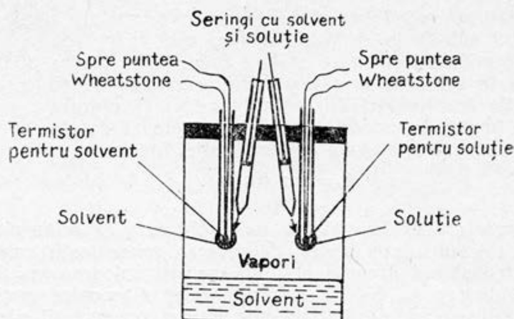


Fig. I.75. Schema de principiu a osmometrului în fază de vapori

mici de substanță și este de real folos în cazul când substanța studiată s-ar descompune la punctul de fierbere al solventului.

Deoarece variația de temperatură, măsurabilă prin acest sistem diferențial, se determină cu precizie mult mai mare decât în cazul utilizării termometrului Beckmann, metoda poate fi utilizată până la mase molare în jur de 30 000. Interpretarea rezultatelor se face plecând de la principiul ebulioscopiei:

$$\theta_e = k_e \cdot m \qquad (I.182)$$

unde: k_e — constanta ebulioscopică molară a solventului, m — molalitatea soluției: $m = (g_2/M_2) \cdot 1000/g_1$. Valoarea constantei ebulioscopice se poate afla utilizând o substanță etalon (cu M_2 cunoscut), determinând creșterile ebulioscopice θ_e la soluții de molalități cunoscute. Cum ecuația (I.182) exprimă o lege limită, valabilă pentru soluții diluate, este recomandat să se procedeze la reprezentarea grafică a valorilor θ_e în funcție de molalitățile soluțiilor utilizate pentru substanța etalon, construind astfel curba de etalonare θ_e—m. Pentru o soluție a unei substanțe cu masă molară necunoscută, corespunzător unei aceleiași denivelări θ_e, va corespunde aceleiași valori ale molalității m și aceasta se va obține, prin interpolare, din curba etalon. Dacă concentrația soluțiilor substanțelor necunoscute este exprimată în grame substanță dizolvată în 1000 g solvent: $c_g = g_2 \cdot 1000/g_1$, atunci relația dintre cele două moduri de exprimare a concentrației este $m = c_g/M_2$ și deci masa molară a substanței necunoscute M_2 va fi calculată ca:

$$M_2 = c_g/m \qquad (I.292)$$

unde: c_g — concentrația substanței necunoscute; m — molalitatea citită din curba de etalonare pentru valoarea θ_e, care a fost măsurată experimental pentru soluția dată. Această metodă de calcul al

masei molare se aplică la substanțe cu mase molare până la cca 1000. Pentru substanțe cu mase molare mai mari (oligomeri sau fracțiuni de polimeri cu mase molare mici, până la cca 30.000) se va proceda în maniera următoare. În acest caz dependența θ_e — m (redată de ecuația (I.182)) poate conduce la obținerea unei valori corecte pentru k_e, numai dacă se extrapolează datele experimentale pentru concentrația egală cu zero, astfel încât:

$$k_e = \lim_{m \to 0} (\theta_e/m) \tag{I.293}$$

Deci se reprezintă grafic valorile θ_e/m, obținute experimental pentru soluții ale substanței etalon de diverse concentrații cunoscute m și se extrapolează dreapta obținută pentru valoarea $m=0$, când se obține valoarea k_e. Se fac determinări ebulioscopice pentru soluții ale substanței de studiat, la mai multe concentrații cunoscute c_g. Cum $m=c_g/M_2$, rezultă că, în acest caz:

$$\theta_e = k_e\ (c_g/M_2) = k_g \cdot c_g \tag{I.294}$$

unde

$$k_g = (k_e/M_2) \tag{I.295}$$

valoarea riguroasă a constantei k_g se poate obține extrapolând datele experimentale (θ_e/c_g) în funcție de c_g la concentrație egală cu zero, adică:

$$k_g = \lim_{c_g \to 0} (\theta_e/c_g) \tag{I.296}$$

Din relațiile discutate rezultă că masa molară a substanței studiate se va calcula astfel:

$$M_2 = \frac{k_e}{k_g} = \frac{\lim_{m \to 0} (\Theta_e/m)}{\lim_{c_g \to 0} (\Theta_a/c_g)} \tag{I.297}$$

Diferența de temperatură θ_e este proporțională cu diferența de rezistență electrică ΔR dintre cele două termistoare, care se citește practic ca o diviziune φ la instrumentul de măsurare a temperaturii. Deoarece o parte din căldură se pierde prin efect electric, iar coeficienții termici ai rezistenței termistorului, la temperatura de lucru, nu sunt cunoscuți cu precizie, toate constantele și factorii de proporționalitate se combină într-o constantă de calibrare $k_{\text{calibrare}}$, astfel încât se poate scrie dependența $\varphi = (k_{\text{calibrare}} \cdot m)$ și discuția se face similar, numai că în acest caz apare φ în loc de θ_e.

Aparatura și modul de lucru

Osmometrul cu presiune de vapori cuprinde, în principiu, două părți: a) celula de măsură izolată care se poate termostata și b) blocul electronic de conversie și înregistrare a diferenței de temperatură. O variantă a acestui tip de aparat este osmometrul cu pre-

siune de vapori tip KNAUER (Germania); în cele ce urmează prezentăm principiul de lucru al acestui aparat, principiu valabil pentru orice aparat de construcţie similară. Celula de măsurare (prezentată schematic în figura I.75) conţine o cantitate mică de solvent, care se menţine, printr-un sistem de termostatare electrică, la o temperatură riguros constantă. Pentru intrarea aparatului în regim de lucru este necesar un minimum de timp de cca o oră. La temperatura de lucru, aleasă cam cu cca 15°C mai mică decât temperatura de fierbere a solventului pur, se stabileşte o presiune de vapori P_1^0 a solventului. Cele două termistoare introduse în celulă acţionează ca senzori de temperatură. Cu ajutorul a două seringi, în care se află solvent termostatat la temperatura de lucru, se pune câte o picătură de solvent, la aceeaşi temperatură, pe fiecare dintre cele două termistoare. Cele două picături iau temperatura celulei şi sunt în echilibru cu mediul înconjurător, diferenţa dintre cele două picături fiind egală cu zero.

Se înlocuieşte apoi una dintre picături cu o picătură de soluţie de o concentraţie dată (substanţa etalon sau substanţa de studiat) care, conform legii lui Raoult, va avea o presiune de vapori mai scăzută. O cantitate de solvent din faza de vapori va condensa şi prin căldura de condensare eliberată, picătura de soluţie se va încălzi până ce presiunea sa de vapori va corespunde presiunii de vapori a vaporilor din celulă. Ca urmare, apare o diferenţă de temperatură θ_e între cele două termistoare. Această diferenţă de temperatură se înregistrează cu ajutorul unui instrument electronic de măsurare a temperaturii, ataşat celulei de măsură (figura I.76, *b*),

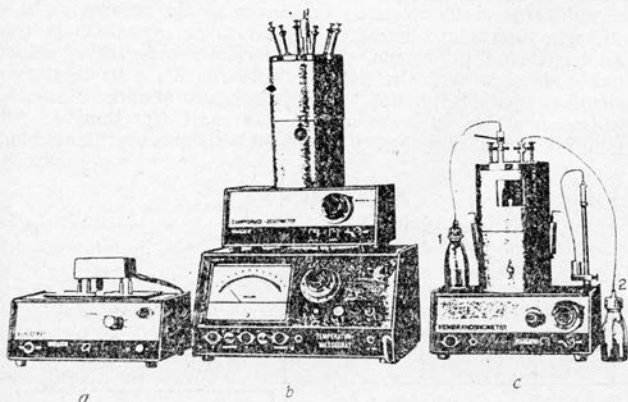


Fig. I.76. Sistem complet de determinare a masei molare tip KNAUER: *a* — unitate de răcire termoelectrică; *b* — osmometrul cu presiune de vapori ataşat la instrumentul universal de măsurare a temperaturii; *c* — osmometru cu membrană

citind pe scală un număr corespunzător de diviziuni φ. Citirile se fac după o perioadă constantă de timp (cca 6 min).

Experienţa constă în două serii de determinări, una pentru soluţiile substanţei etalon şi alta pentru cele ale substanţei de studiat. Pentru aceasta se prepară minimum patru soluţii în benzen ale unei substanţe etalon (de exemplu benzil, cu $M=210{,}23$ g/mol), de molalităţi riguros cunoscute, cuprinse între 0,005 şi 0,02, care se introduc în cele 4 seringi în capul celulei de măsură, alături de cele două seringi cu benzen pur. După ce s-a fixat punctul zero al instrumentului, operaţie pentru care pe cele două termistoare se pune solvent pur, pe unul dintre termistoare se pune o picătură din soluţia cea mai diluată a substanţei etalon şi se măsoară denivelarea φ, în maniera descrisă mai sus, determinările repetându-se de două-trei ori. Se procedează la fel pentru celelalte soluţii etalon, alese în ordinea creşterii concentraţiei lor. Cu datele obţinute se trasează o curbă de etalonare în coordonate $\varphi - m$ (diviziuni—molalitate). După obţinerea datelor pentru curba de etalonare se fac, în aceeaşi manieră de lucru, determinări pentru soluţiile substanţei de analizat (tristearină sau fracţiuni de polistiren cu masă moleculară mică, până la cca 30 000), preparând soluţii de concentraţii cunoscute, cuprinse între 0,2 şi 2 g la 100 ml benzen.

Interpretarea rezultatelor şi calculul masei molare

Pentru calculul masei molare a tristearinei (deci în general a unei substanţe cu $M<1000$) se utilizează metoda simplificată ce conduce la ecuaţia (I.292). Se va trasa graficul $\varphi - m$ (figura I.77) pentru substanţa etalon (benzil) în benzen şi din această curbă se va citi, prin interpolare, valoarea molalităţii corespunzătoare soluţiei de tristearină în benzen, pentru care s-a măsurat o valoare anumită φ, la o concentraţie dată c_g. Valoarea M_2 a tristearinei se va calcula ca medie aritmetică a mai multor determinări.

Pentru substanţe cu mase molare mai mari (fracţiuni de polistiren cu mase molare mai mici de cca 30 000) se va utiliza metoda

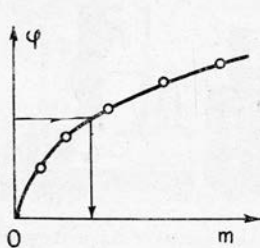


Fig. I.77. Curba de etalonare pentru determinarea masei molare

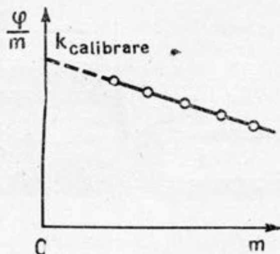


Fig. I.78. Determinarea constantei de calibrare $k_{calibrare}$

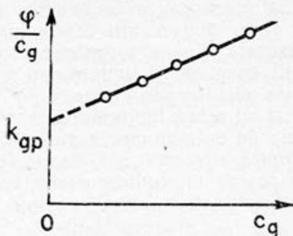


Fig. I.79. Determinarea constantei k_{gp}

de calcul ce conduce la ecuaţia (I.297). Pentru aceasta se reprezintă grafic φ/m în funcţie de m (figura I.78) pentru substanţa etalon şi se extrapolează dreapta obţinută pentru $m=0$, când se obţine $k_{calibrare}$. Pentru polistiren se reprezintă valorile φ/c_g în funcţie de c_g şi se extrapolează valorile obţinute pentru $c_g=0$, obţinând în acest fel constanta corespunzătoare k_{gp} (vezi figura I.79). Valoarea masei molare a polimerului M_2 este o masă molară medie numerică şi se calculează cu ecuaţia (I.297):

$$\overline{M}_n = k_{calibrare}/k_{gp} = \lim_{m\to 0} (\varphi/m)/\lim_{c_g\to 0} (\varphi/c_g) \quad (I.298)$$

Lucrarea 4

Crioscopia la substanţe micro- şi macromoleculare

Aspecte teoretice

Metoda crioscopică de determinare a masei molare a substanţei dizolvate are la bază ecuaţia (I.204):

$$\theta_c = k_c \cdot m = k_c \cdot 1000 \cdot g_2/M_2 \cdot g_1$$

unde: k_c — constanta crioscopică a solventului utilizat; m — molalitatea soluţiei; M_2 — masa molară a substanţei dizolvate. Alegerea solventului trebuie să se facă în aşa fel încât să asigure o dizolvare la nivel molecular a substanţei date, chiar la temperaturi scăzute, mai coborâte decât temperatura de congelare a solventului pur, fără pericolul de a se realiza asocieri moleculare sau separarea substanţei dizolvate. Pentru mărirea preciziei determinărilor se utilizează un solvent cu constantă crioscopică mare, dar care să nu aibă o căldură latentă de topire ΔH_{top} prea mică; o valoare mică a ΔH_{top} ar face dificilă obţinerea valorii corecte a punctului de congelare, deoarece, în acest caz, căldura degajată la congelare ar fi prea mică şi nu ar compensa fenomenul de subrăcire care are loc. Se impun folosirea unor solvenţi de puritate mare (crioscopici) şi o

purificare avansată a probei de analizat, deoarece prezenţa unor impurităţi cu mase molare mici, chiar şi în concentraţii foarte mici, denaturează rezultatele, mărimea măsurată fiind o proprietate coligativă. Domeniul de masă moleculară ce poate fi determinat prin crioscopie poate fi deplasat spre mase molare până la cca 30 000 (deci oligomeri şi fracţiuni de polimeri cu masă moleculară joasă), dacă se utilizează un sistem electronic de determinare a variaţiilor de temperatură θ_c. Tratarea termodinamică a fenomenului de crioscopie la polimeri este asemănătoare cu cea de la ebulioscopie şi conduce la aceleaşi relaţii de calcul al maselor moleculare (vezi ecuaţiile (I.292) şi (I.297).

Aparatura, modul de lucru şi calcule

Dacă pentru o substanţă cu mase molare mici ($\cong 10^2$) se poate utiliza crioscopul Beckmann prevăzut cu un termometru Beckmann pentru măsurarea valorii θ_c (vezi lucrarea 6, p. 137), pentru substanţe cu mase moleculare de ordinul 10^3 şi 10^4, variaţia de temperatură este prea mică şi reclamă utilizarea unor senzori de precizie pentru măsurarea variaţiilor de temperatură. Un aparat, prevăzut cu un asemenea sistem este crioscopul KNAUER (Germania), prevăzut cu o celulă specială, termostatată la temperaturi scăzute prin efect Peltier (figura I.76, *a*), şi un sistem electronic de înregistrare a scăderii temperaturii de congelare a soluţiei faţă de solventul pur θ_c. In fiola de măsură se pune solvent (de exemplu benzen) şi se realizează răcirea până la temperatura sa de congelare, când, cu ajutorul potenţiometrului (figura I.76, *b*), se fixează instrumentul de măsurare a temperaturii la diviziunea zero. De menţionat că, datorită fenomenului de subrăcire poate avea loc la început scăderea temperaturii sub cea de congelare a solventului pur şi numai după aceea temperatura revine la o valoare constantă — temperatura de congelare a solventului pur.

Se prepară soluţii ale substanţei etalon (de exemplu benzil în benzen) de molalităţi cunoscute m, se introduc în fiola de măsură şi, după atingerea temperaturii de congelare, se măsoară valoarea denivelării crioscopice care se înregistrează ca o valoare φ pe scala instrumentului de măsură. Denivelarea φ va creşte cu cât soluţia este mai concentrată. Cu aceste date experimentale se trasează graficul φ/m în funcţie de m (vezi metoda ebuliometrică expusă în lucrarea anterioară). Se prepară soluţii de concentraţii cunoscute c_g (grame substanţă dizolvată în 1000 g solvent) ale substanţei cu masă moleculară necunoscută (de exemplu fracţiuni de polistiren cu masă molară de până la cca 30 000) şi se procedează la măsurarea diviziunilor φ corespunzătoare la crioscopul KNAUER. Masa molară a substanţei cercetate M_2 este o masă molară medie numerică $\overline{M_n}$ şi se calculează cu ecuaţia (I.297), adaptată pentru crioscopie:

$$\overline{M}_n = k_{\text{calibrare}}/k_{gp} = \lim_{m \to 0} (\varphi/m) / \lim_{c_g \to 0} (\varphi/c_g) \qquad (I.299)$$

I.3.2.3. Determinarea unor parametri structural-termodinamici din măsurători în soluții macromoleculare

Proprietățile unei substanțe macromoleculare sunt determinate de compoziția chimică și structura sa moleculară. Pentru o compoziție chimică dată caracteristica fundamentală care determină proprietățile polimerului va fi structura sa moleculară. Aceasta se referă la două aspecte majore: a) forma și dimensiunea moleculară care includ masa moleculară, distribuția maselor moleculare (DMM) și ramificarea și b) flexibilitatea moleculară. Flexibilitatea mare a catenelor macromoleculare determină polidispersia formei macromoleculei, adică prezența mai multor conformații pentru aceeași macromoleculă. Aceasta se caracterizează în literatura de specialitate prin următoarele dimensiuni medii: a) distanța medie dintre capetele catenei macromoleculare h_m definită sub forma: $h_m = (\overline{h^2})^{1/2}$, unde $\overline{h^2}$ este distanța pătratică medie între capetele catenei macromoleculare și b) raza de girație R_G definită astfel:

$$R_G = (\overline{R^2})^{1/2} = (\Sigma\ r_i^2/n)^{1/2} \tag{I.300}$$

unde: R — raza de girație pentru o singură conformație; r_i — distanța de la centrul de masă la fiecare element de masă; n — numărul elementelor de masă ale catenei (egal, practic, cu numărul de legături ale catenei macromoleculare). Cele două caracteristici ale structurii moleculare influențează în mod direct forțele de coeziune dintre macromolecule și dintre macromolecule și moleculele de solvent (caracterizate prin coeficienții viriali A_2, A_3...), densitatea de împachetare (cristalinitatea potențială) și mobilitatea moleculară (tranzițiile de fază) și indirect controlează morfologia polimerului și fenomenele de relaxare.

Dintre metodele de studiu al macromoleculelor în soluție care permit determinarea parametrilor structural-termodinamici fundamentali ai polimerilor (masă moleculară medie, coeficienți viriali, rază de girație) cele mai utilizate sunt presiunea osmotică, difuzia luminii și viscozimetria, pe care le prezentăm în lucrările practice expuse mai jos.

Lucrarea 5

Determinarea masei molare medii numerice și a coeficienților viriali din măsurători de presiune osmotică

Presiunea osmotică se referă la echilibrul soluție lichidă — solvent lichid pur în prezența unei membrane semipermeabile și este o proprietate coligativă. Dacă o soluție lichidă a substanței 2 se separă de solventul pur corespunzător 1 printr-o membrană care este permeabilă numai pentru moleculele de solvent, ambele faze aflându-se la aceeași presiune și temperatură, moleculele de solvent vor trece prin membrană din faza cu solvent pur în faza cu soluție

până la atingerea unui echilibru numit echilibru osmotic. Acest proces poate fi contrabalansat aplicând o presiune deasupra soluției, care să fie mai mare cu valoarea Π (presiunea osmotică) decât presiunea deasupra solventului.

Tratarea termodinamică a fenomenului osmotic are la bază faptul că la atingerea echilibrului între cele două faze potențialul chimic al solventului din soluție μ_1 trebuie să devină egal cu cel al solventului din faza cu solvent pur μ_1^0, adică: $\mu_1 = \mu_1^0$. Exprimând cele două potențiale chimice pentru o soluție cu comportare ideală, în funcție de T, P și compoziție, rezultă următoarea expresie pentru presiunea osmotică Π:

$$\Pi = -RT \ln X_1/\overline{V}_{m1} \quad (I.301)$$

unde: $\overline{V}_{m1}$ — volumul molar parțial al solventului; X_1 — fracția molară a solventului în soluția dată. Dacă soluția este diluată, volumul molar parțial al solventului poate fi înlocuit cu volumul său molar în stare pură V_{m1}. Astfel ecuația (I.301) se poate rescrie, după înlocuirea fracției molare a solventului cu cea a substanței dizolvate, sub forma:

$$\mathbf{\Pi = -RT \ln(1-X_2)/V_{m1}} \quad \mathbf{(I.302)}$$

Dar pentru soluții diluate (X_2 mic) logaritmul se poate dezvoita în serie, din care, reținând doar primul termen și anume — X_2, ecuația de mai sus devine:

$$\Pi = (RT/V_{m1}) \cdot X_2 \quad (I.303)$$

Această ecuație exprimă faptul că presiunea osmotică este o proprietate coligativă a soluției, valoarea sa depinzând de fracția molară a substanței dizolvate, X_2 și nu de natura substanței dizolvate. Deoarece legătura dintre fracția molară a solvitului X_2 și concentrația soluției, exprimată în moli pe unitatea de volum C_2, se poate scrie sub forma:

$$C_2 = n_2/V = n_2/(n_1\ V_{m1} + n_2\ V_{m2}) = X_2/(X_1\ V_{m1} + X_2\ V_{m2})$$

rezultă că pentru soluții diluate ($X_2 \ll X_1$) această ecuație se poate scrie simplu: $C_2 = X_2/V_m$, ceea ce permite reformularea ecuației (I.303) și anume:

$$\Pi = RT \cdot C_2 \quad (I.304)$$

Relația (I.304) este valabilă deci pentru soluții diluate cu comportare ideală și se poate scrie astfel încât să evidențieze masa moleculară a substanței dizolvate M_2:

$$\Pi = RT\ (n_2/V) = RT\ (g_2/M_2)/V \quad (I.305)$$

Rezultă că:

$$M_2 = RT\ g_2/\Pi \cdot V \quad (I.306)$$

adică masa moleculară a unei substanțe 2 se poate obține măsurând presiunea osmotică la temperatura T a unei soluții a acestei substanțe ce conține o masă g_2 de substanță dizolvată în volumul V de soluție. Rescriind ecuația (I.305) sub forma:

$$\Pi/(g_2/V) = RT/M_2 \text{ sau } \Pi/c = RT/M_2 \quad (I.307)$$

unde c reprezintă concentrația în unități de masă pe unitatea de volum, rezultă că raportul Π/c va avea o valoare constantă pentru o anumită substanță, la o temperatură dată T.

Pentru soluții macromoleculare se constată că ecuația (I.307) nu este aplicabilă nici la concentrații mici ale substanței dizolvate. Aceasta se explică prin prezența unor interacțiuni între molecule, chiar în soluții diluate. În acest caz raportul Π/c depinde de concentrația soluției c, această dependență putând fi exprimată prin seria virială:

$$\frac{\Pi}{c} = RT\left[\frac{1}{M_2} + A_2\,c + A_3\,c^2 + \ldots\right] \quad (I.308)$$

unde: A_2, A_3, ... sunt coeficienți viriali (al doilea, al treilea etc.) care reflectă prezența interacțiunilor în soluția macromoleculară, exprimând mărimea abaterii comportării soluției de la idealitate. De menționat că în literatura de specialitate se utilizează și forma:

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M_2} + B_2\,c + B_3\,c^2 + \ldots \quad (I.309)$$

sau

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M_2}\left[1 + \Gamma_2\,c + \Gamma_3\,c^2 + \ldots\right] \quad (I.310)$$

B_2, B_3 ... sau Γ_2, Γ_3, ... fiind, de asemenea, denumiți coeficienți viriali. Se observă ușor că între cele trei tipuri de coeficienți viriali există relația:

$$B_2 = RT\cdot A_2 = RT\cdot \Gamma_2/M_2 \quad (I.311)$$

Dacă abaterea de la idealitate nu este prea mare, atunci se rețin doar primii doi termeni ai seriei viriale, astfel încât ecuația (I.309) devine:

$$\Pi/c = (RT/M_2) + B_2\,c \quad (I.312)$$

ceea ce reprezintă o dependență liniară în coordonatele $(\Pi/c) - c$ (fig. I.80). Din ordonata la origine a acestei drepte se obține masa molară medie numerică, iar din panta dreptei al doilea coeficient virial B_2. Deci raportul $RT/\overline{M_n}$ reprezintă limita raportului Π/c pentru $c=0$, valoare denumită și presiune osmotică redusă. Metoda presiunii osmotice s-a dezvoltat în legătură cu aplicabilitatea sa la substanțe macromoleculare și nu la substanțe micromoleculare, deoarece numai în cazul dimensiunilor mari ale moleculelor solvite se poate confecționa o membrană care să fie permeabilă, în principiu, doar pentru moleculele de solvent. Dacă o parte din fracțiunile cu masă moleculară foarte mică ale unui polimer polidispers trec prin membrana semipermeabilă, atunci valoarea masei molare medii numerice obținute corespunde moleculelor care nu au trecut prin membrana semipermeabilă. Utilizarea măsurătorilor osmotice la soluții de

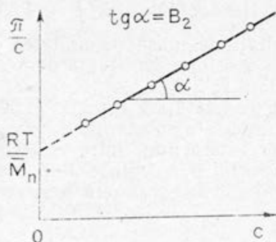


Fig. I.80. Determinarea valorii masei molare şi a coeficientului virial din osmometrie

polimeri conduc atât la obţinerea valorii masei moleculare medii numerice $\overline{M}_n$, cât şi a celui de al doilea coeficient virial (A_2, B_2 sau Γ_2).

Aparatură şi mod de lucru

În măsurătorile experimentale de presiune osmotică se pot utiliza metode statice sau dinamice. În metoda dinamică trecerea solventului prin membrană poate fi contrabalansată aplicând o presiune exterioară deasupra compartimentului cu soluţie; presiunea necesară pentru a opri trecerea solventului prin membrană va reprezenta tocmai presiunea osmotică π. Deşi această metodă este rapidă, ea presupune o celulă complexă care trebuie să fie perfect etanşă. În metoda statică clasică solventul difuzează prin membrană din compartimentul cu solvent pur în compartimentul cu soluţie, până când înălţimea lichidului din capilară nu mai variază. Dezavantajul acestei metode este că, în mod obişnuit, echilibrul se atinge în câteva zile.

O metodă mai rapidă este aşa-numita metodă «a sumei pe jumătate» (half — sum Method) care necesită cca o oră pentru atingerea echilibrului. Literatura de specialitate descrie o gamă largă de osmometre, de la o construcţie foarte simplă până la cea mai complexă. În lucrarea de faţă se propune utilizarea osmometrului cu membrană tip KNAUER (Germania) prezentat în figura I.76. Osmometrul electronic cu membrană tip KNAUER constă dintr-o celulă riguros termostatată, împărţită în două compartimente cu ajutorul unei membrane semipermeabile. Dacă partea inferioară (care este închisă) se umple cu solvent, iar partea superioară (care este deschisă) se umple cu soluţie de cercetat, după un timp dat se stabileşte, în partea inferioară a celulei, o depresiune osmotică, proporţională cu concentraţia soluţiei. Partea inferioară a celulei este prevăzută cu o membrană sensibilă care se deformează sub acţiunea depresiunii. Membrana este conectată la un sistem de detectare electronic.

Etalonarea se realizează cu un dispozitiv special, care permite acţionarea asupra membranei-senzor cu o presiune de o anumită valoare. Aparatul permite măsurarea presiunii osmotice a tuturor

soluţiilor care nu atacă teflonul şi oţelul inoxidabil. Determinările se fac la diferite temperaturi, în funcţie de necesităţi, osmometrul fiind dotat cu un instrument pentru reglarea şi măsurarea temperaturii.

Viteza de stabilire a echilibrului, cât şi limita inferioară a dimensiunii moleculelor depind de proprietăţile membranei semipermeabile, respectiv de numărul şi mărimea porilor. Ca membrane semipermeabile pot fi folosite, în primul rând, membrane de celuloză regenerantă, acetat de celuloză sau azotat de celuloză.

Se pregătesc 6 soluţii de polistiren în toluen, de concentraţii cuprinse între 0,2 şi 2,0 g polistiren la 100 ml toluen, luând toate precauţiile necesare pentru obţinerea unei soluţii adevărate (adică prezenţa polimerului la nivel molecular) prin încălzirea, agitarea soluţiei şi utilizarea unui timp de solvire de minimum 10 ore. Temperatura de lucru se fixează cu ajutorul reostatului osmometrului, având indicat, pe aparat corespondenţa dintre temperatura în grade Celsius şi rezistenţa necesară. Pentru soluţii de polistiren în toluen domeniul de temperatură recomandat este de 35—75°C.

După etalonarea aparatului pentru solvent, soluţia de cea mai mică concentraţie se introduce în celula superioară, cu ajutorul unei seringi speciale şi a două vase de scurgere *1* şi *2*, prezentate în figura (I.76, *c*), operaţia repetându-se de câteva ori. Pentru determinarea presiunii osmotice se va avea grijă ca nivelul soluţiei din celula superioară să fie acelaşi pentru toate determinările. Este neapărat necesar să se facă degazarea totală a soluţiei. Se citeşte apoi, pe diferitele trepte de sensibilitate ale aparatului de măsură, numărul de diviziuni date de acul indicator şi se notează corespunzător diverselor soluţii. De subliniat că numărul de diviziuni indicat de aparat, prin împărţire la cifra 10, conduce la valoarea presiunii osmotice exprimată în cm coloană de solvent şi ca urmare, pentru a trece la exprimarea presiunii osmotice în alte unităţi (mm Hg, atm, N/m^2), trebuie să se ţină seama de densitatea solventului dat şi de densitatea mercurului.

Cunoscând valoarea Π pentru diverse soluţii, se poate calcula raportul Π/c care se reprezintă grafic în funcţie de concentraţia soluţiei *c*. Conform ecuaţiei (I.312) şi, respectiv, dependenţei grafice exprimate în figura I.80, extrapolând datele experimentale, pentru $c=0$ se obţine, la intersecţia cu ordonata corespunzătoare, valoarea $RT/\overline{M}_n$, din care se calculează $\overline{M}_n$. Panta dreptei obţinute reprezintă tocmai valoarea celui de al doilea coeficient virial B_2.

Nr. det.	c	Π	Π/c	$\overline{M}_n$	B_2
1 . . .					

Lucrarea 6

Determinarea masei molare, a coeficienţilor viriali şi a formei şi dimensiunilor macromoleculelor în soluţie. Metoda difuziei luminii

Aspecte teoretice

Valoarea intensităţii luminii difuzate de o soluţie depinde de mărimea şi forma moleculelor substanţei dizolvate. Teoria care descrie relaţia dintre intensitatea luminii difuzate şi masa moleculară a substanţei dizolvate se poate aplica în egală măsură atât moleculelor mici, cât şi celor mari, dar efectele produse de moleculele cu masă moleculară mică sunt slabe şi se pot măsura cu o precizie foarte mică.

Ca urmare, metoda difuziei luminii s-a dezvoltat numai în procesul căutării noilor căi de cercetare a proprietăţilor polimerilor. Aceasta este una dintre cele mai adecvate metode fizice de evaluare a masei moleculare, a formei şi a dimensiunilor macromoleculelor în soluţie, dat fiind că proprietatea care se măsoară (intensitatea luminii difuzate) creşte o dată cu creşterea masei moleculare. Metoda a fost propusă de Debye în 1944 şi de atunci a fost folosită cu mult succes în fizico-chimia soluţiilor de macromolecule.

Difuzia luminii apare ca rezultat al existenţei neomogenităţii optice a mediului difuzat. În cazul soluţiilor, neomogenitatea optică este provocată de fluctuaţia permeabilităţii dielectrice, provocată, la rândul său, de fluctuaţiile densităţii substanţei şi fluctuaţiile de orientare ale moleculelor. În soluţiile omogene, cauza suplimentară foarte importantă a difuziei luminii este fluctuaţia întâmplătoare a concentraţiei componenţilor soluţiei.

Teoria lui Rayleigh privind difuzia luminii pentru gazele ideale demonstrează că intensitatea luminii difuzate de o particulă este proporţională cu masa moleculară a particulei difuzate, adică:

$$\frac{i_\theta}{I_0}=\frac{2\pi^2(1+\cos^2\theta)\,(\mathrm{d}n/\mathrm{d}c)^2\,Mc}{\mathrm{N_A}\lambda^4 r^2} \qquad (I.313)$$

unde: I_0 — intensitatea luminii incidente; i — intensitatea luminii difuzate sub unghiul θ; θ — unghiul dintre linia de observaţie şi direcţia luminii incidente; $(\mathrm{d}n/\mathrm{d}c)$ — incrementul indicelui de refracţie; M — masa moleculară a particulei; $\mathrm{N_A}$ — numărul lui Avogadro; λ — lungimea de undă a luminii folosite; r — distanţa de la observator la particula difuzantă; c — concentraţia particulelor, g/cm^3.

Această teorie imaginează gazul ca un număr mare de particule independente într-un spaţiu vidat.

Pentru soluţiile de macromolecule ideale ecuaţia (I.313) devine:

$$\frac{i_\theta}{I_0}=\frac{2\pi^2(1+\cos^2\theta)\,n_0^2(\mathrm{d}n/\mathrm{d}c)^2\,Mc}{\mathrm{N_A}\lambda^4 r^2} \qquad (I.314)$$

adică apare suplimentar termenul n_0 — indicele de refracție al solventului, datorită faptului că macromoleculele sunt introduse în solvent și nu în vid, cum s-a admis în cazul gazelor ideale.

Teoria difuziei luminii pentru soluțiile reale de macromolecule a fost dezvoltată de Einstein și Debye, care au ajuns la următoarea relație:

$$\frac{i_\theta}{I_0}=\frac{2\pi^2 n_0^2(dn/dc)^2(1+\cos^2\theta)\,c}{N_A\,\lambda^4 r^2\left(\frac{1}{M}+2A_2c+3A_3c^2\right)} \tag{I.315}$$

în care mărimile au semnificațiile cunoscute, iar A_2 și A_3 sunt al doilea și, respectiv, al treilea coeficienți viriali care caracterizează interacția solvent—solvit.

In ecuația (I.315) termenii se pot grupa astfel:

$$\frac{2\pi^2 n_0^2\left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{N\lambda^4}=K \text{ (constanta optică)} \tag{I.316}$$

$$\frac{r^2 i_\theta}{I_0(1+\cos^2\theta)}=R_\theta \text{ (raportul Rayleigh)} \tag{I.317}$$

încât obținem:

$$R_\theta=\frac{Kc}{\left(\frac{1}{M}+2A_2c+3A_3c^2\right)} \tag{I.318}$$

sau

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\frac{1}{M}+2\,A_2\,c+3\,A_3\,c^2 \tag{I.319}$$

Reprezentând grafic Kc/R_θ în funcție de c, obținem o dreaptă din a cărei ordonată la origine se determină valoarea masei moleculare, iar din panta dreptei — al doilea coeficient virial A_2.

Ecuația (I.139) este însă valabilă pentru particule relativ mici. Demonstrația pentru obținerea unei relații, valabilă pentru particule mari, se bazează pe introducerea unei funcții de interferență internă P_θ, apărută din cauza interferenței distructive între razele difuzate de diferitele puncte ale particulei mari. Aceasta face ca intensitatea luminii difuzate de particula mare să fie mai mică decât în absența interferenței interne. Valoarea lui P_θ este dată de ecuația:

$$P_\theta=\frac{R_\theta}{R_{\theta^0}} \tag{I.320}$$

care se poate scrie în funcție de raza de girație R_G astfel:

$$\frac{1}{P_\theta}=1+\frac{16\pi^2}{3\lambda^2}R_G^2\sin^2\frac{\theta}{2} \tag{I.321}$$

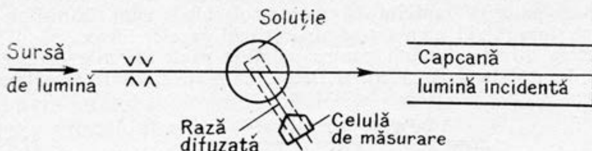


Fig. I.81. Diagrama schematică a aparatului SO FICA

Pentru particule mari ecuaţia (I.319) devine:

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\frac{1}{M_W P_\theta}+2\,A_2\,c \qquad \text{(I.322)}$$

sau, ţinând seama de ecuaţia (I.321):

$$\frac{Kc}{R_\theta}=\frac{1}{\overline{M}_W}+\frac{1}{\overline{M}_W}\cdot\frac{16\pi^2}{3\lambda^2}R_G^2\sin^2\frac{\theta}{2}+2\,A_2\,c \qquad \text{(I.323)}$$

unde: $\overline{M}_W$ — masa moleculară medie gravimetrică; R_G — raza de giraţie a particulei difuzante.

Ecuaţia (I.323) face deci posibil determinarea, în plus, a dimensiunii macromoleculei în soluţie.

Determinarea experimentală constă în măsurarea distribuţiei unghiulare a luminii difuzate de către soluţia care se iluminează cu lumină monocromatică. Aparatul care poate fi folosit pentru acest scop este fotogoniodifuziometrul tip SO FICA. Figura I.81 reprezintă o diagramă schematică a acestui aparat.

Sursa de lumină este o lampă cu vapori de mercur de la care, utilizând filtre, putem obţine radiaţie monocromatică cu $\lambda=4358$ A° sau 5461 A°.

Detectorul este un fotomultiplicator fixat pe un suport care poate fi rotit în jurul celulei cu soluţia difuzantă. În acest fel intensitatea luminii difuzate poate fi măsurată la orice unghi.

Intensitatea luminii difuzate de solvent trebuie scăzută din cea difuzată de soluţie, deoarece toate ecuaţiile teoretice conţin diferenţa dintre intensitatea luminii difuzate de soluţie şi de solvent.

Dintre factorii care apar în ecuaţia (I.323) distanţa r de la fotomultiplicator la celula care conţine soluţia difuzantă este o constantă a instrumentului, iar volumul soluţiei în care are loc difuzia este cunoscut. Factorul foarte important $\left(\frac{dn}{dc}\right)$ — incrementul indicelui de refracţie, se poate determina cu ajutorul refractometrului diferenţial sau al interferometrului şi este specific unei perechi date solvent—solvit. Cantitatea finală din măsurătorile de difuzie a luminii este raportul Rayleigh R_θ (vezi ecuaţia (I.317), ceea ce implică cunoaşterea distanţei r, a unghiului θ, a intensităţii luminii

incidente I_0 și măsurarea intensității difuzate la diferite unghiuri θ, i_θ.

Practic, însă, se determină intensitățile luminii difuzate de o substanță etalon și de soluția substanței de studiat și în acest caz:

$$\frac{R_\theta \text{ soluție}}{R_\theta \text{ etalon}} = \frac{i_\theta \text{ soluție}}{i_\theta \text{ etalon}} \qquad (I.324)$$

dat fiind că se folosesc aceeași sursă de lumină incidentă și aceleași condiții experimentale.

Raportul Rayleigh pentru etalon este cunoscut și prin urmare se poate calcula R_θ soluție din ecuația (I.323).

Pentru calcularea parametrilor moleculei cu ajutorul ecuației (I.323), se folosește, curent, metoda Zimm, care permite extrapolarea datelor obținute la $\theta=0$ și $c=0$. Se reprezintă grafic Kc/R_θ în funcție de $\sin^2 (\theta/2)+ac$, unde a este o constantă arbitrar aleasă pentru a obține un grafic clar. Un exemplu de acest tip grafic este arătat în figura I.82. Conform acestui grafic, obținem două tipuri de drepte limită. Extrapolând la $\theta=0$, rezultă dreapta Kc/R_θ, în funcție de ac; din ordonata la origine a acestei drepte găsim valoarea $\overline{M}_w$, iar din panta sa, valoarea coeficientului A_2. Extrapolând la $c=0$, obținem dreapta Kc/R_θ în funcție de $\sin^2 \theta/2$; din ordonata la origine a acestei drepte rezultă $\overline{M}_w$, iar din panta ei, raza de girație. Deci reprezentarea după metoda Zimm permite determinarea masei moleculare medii gravimetrice $\overline{M}_w$ a celui de al doilea coeficient virial A_2, precum și a razei de girație, fără a face vreo premisă în legătură cu forma macromoleculei solvite în soluție.

Partea experimentală

Se prepară 5 soluții de P C V în ciclohexanonă de concentrații variind între 0,1 și 0,5 g/dl. Pentru solvirea polimerului, soluția

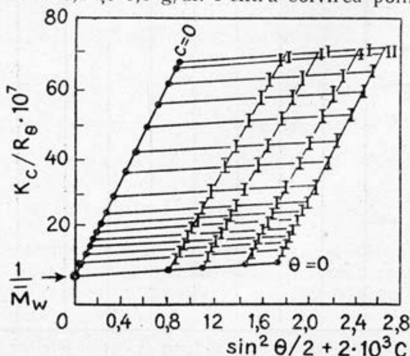


Fig. I.82. Diagrama Zimm

se încălzeşte la 60°C o jumătate de oră şi se lasă sub agitare câteva ore, după care se aşteaptă încă o zi, pentru obţinerea unei soluţii adevărate.

Inainte de măsurătorile de difuzie a luminii, soluţiile trebuie purificate optic, adică trebuie înlăturat praful sau alt gen de impurităţi cu dimensiuni mai mari decât dimensiunile proprii ale macromoleculelor şi care ar afecta determinările. Purificarea optică a soluţiilor se poate face prin filtrarea lor prin cronzete G5.

Se trece apoi la măsurarea intensităţii luminii difuzate de către solvent şi de fiecare soluţie la unghiuri cuprinse între 30° şi 150°.

Se determină intensitatea luminii difuzate de o soluţie de benzen (etalon) sau de către o sticlă difuzantă, etalonată faţă de benzen.

Determinarea practică fiind încheiată, se trece la calculul parametrilor moleculari după metoda Zimm.

Pentru sistemul PCV—ciclohexanonă se dau mărimile:

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)=0{,}070 \ \text{(ml/g)}$$

$$n_0^{23}=1{,}4503$$

$$R_\theta \ \text{benzen}=16{,}3\cdot 10^{-6}$$

$$(\text{la } \lambda=5460 \ \text{Å})$$

$$i_{90^\circ \text{benzen}}=\frac{i_{90^\circ \text{sticlă etalon}}}{1{,}06}$$

Datele experimentale se centralizează într-un tabel de forma celui prezentat mai jos.

		t, °C										
Solvent	i_0	30	37	45	60	75	90	105	120	135	142	150
c_1	$i-i_0$ $(i-i_0)\times$ $\times\frac{\sin\theta}{1+\cos^2\theta}=i_\theta$ R Kc/R $\sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right)+ac$											
c_2 . . .												

Notă: Termenul $\sin\Theta/(1+\cos^2\Theta)$ este un factor de corecţie care tine seama de variaţia volumului difuzant în funcţie de unghiul de difuzie Θ şi de polarizarea luminii difuzate.

Lucrarea 7

Determinarea masei molare şi a formei macromoleculelor în soluţie din măsurători viscozimetrice

Determinările de viscozitate sunt foarte importante în studiul soluţiilor de polimeri. Utilizând măsurătorile de viscozitate se poate determina masa moleculară medie viscozimetrică $\overline{M}_v$ şi se pot trage concluzii calitative despre forma macromoleculelor în soluţie.

Aspecte teoretice

Einstein a arătat că valoarea coeficientului de viscozitate η al unei suspensii diluate de sfere rigide mici, nesolvatate, este dată de:

$$\eta=\eta_0\left(1+\frac{5}{2}\Phi\right) \text{ sau } \frac{(\eta/\eta_0)-1}{\Phi}=\frac{\eta_{sp}}{\Phi}=\frac{5}{2} \quad (I.325)$$

unde: η — coeficientul de viscozitate al solventului; η/η_0 — raport de viscozitate (viscozitate relativă); Φ — volumul total al sferelor raportat la cel al suspensiei. Cantitatea $(\eta/\eta_0)-1=\eta_{sp}$, care apare frecvent în teoria viscozităţii soluţiilor, este numită viscozitate (increment de viscozitate) specifică. Raportul η_{sp}/c este denumit indice de viscozitate (viscozitate redusă).

În cazul soluţiilor de polimeri nu este posibilă calcularea volumului ocupat de polimer, astfel încât concentraţiile sunt, în general, exprimate în funcţie de masa polimerului pe unitatea de volum (obişnuit 100 ml). Este necesară extrapolarea valorii η_{sp}/c la concentraţie egală cu zero, deoarece raportul depinde de concentraţie. Graficele η_{sp}/c în funcţie de c sunt, în general, liniare la concentraţii mici şi valoarea extrapolară $[\eta]$ este numită indice limită de viscozitate sau viscozitate intrinsecă:

$$[\eta]=\lim_{c\to 0}\frac{\eta_{sp}}{c}=\lim_{c\to 0}\frac{1}{c}\ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) \quad (I.326)$$

unde c este numărul de grame de polimer în 100 ml de soluţie.

Pentru a arăta că η_{sp}/c şi $\frac{1}{c}\ln(\eta/\eta_0)$ conduc la aceeaşi valoare pentru $c=0$, funcţia logaritmică poate fi dezvoltată în serie:

$$\ln(\eta/\eta_0)=\ln(1+\eta_{sp})=\eta_{sp}-\frac{\eta_{sp}^2}{2}+\dots \quad (I.327)$$

Deoarece termenii de ordinul doi în η_{sp} şi de ordin superior se pot neglija în raport cu primul termen, când concentraţia tinde la zero, funcţiile date în ecuaţia (I.326) se extrapolează la aceeaşi valoare.

Relaţia dintre indicile de viscozitate limită şi masa moleculară este exprimată prin următoarea ecuaţie:

$$[\eta]=KM^a \tag{I.328}$$

numită ecuația Mark-Houwink. Exponentul a este o funcție de geometria moleculei în soluție și variază de la 0,5 pentru ghemuri flexibile până la, aproximativ, 1,7 pentru molecule rigide. Constantele K și a depind de tipul polimerului, de solvent și de temperatura de lucru; valorile lor se pot determina experimental prin măsurarea viscozităților intrinseci ale unor polimeri, pentru care masele moleculare au fost determinate printr-o metodă absolută, cum ar fi presiunea osmotică, difuzia luminii sau echilibrul de sedimentare în ultracentrifugă. Valorile K și a date în tabelul I.11 au fost obținute pe probe de polimeri fracționați.

In afară de determinarea masei moleculare, măsurătorile de viscozitate permit obținerea unor informații asupra formei macromoleculei în soluție. O macromoleculă în soluție poate avea ca forme extreme cea de ghem dezordonat sau de baston rigid. Practic, din cauza mișcării browniene a lanțului flexibil, macromolecula poate lua forme corespunzătoare diferitelor grade de răsucire a lanțului macromolecular. Intr-un solvent bun, adică un solvent care are o căldură de amestecare negativă sau egală cu zero, molecula de polimer este extinsă puternic și viscozitatea intrinsecă are valoare mare. Intr-un solvent rău, adică în care polimerul se dizolvă cu absorbție de căldură (căldură de amestecare pozitivă), segmentele unei molecule de polimer se atrag între ele, în soluție, mai puternic decât cu moleculele de solvent și, ca urmare, moleculele de polimer au o formă mai compactă.

Tabelul I.11 Parametrii ecuației (I.328)

Polimerul	Solventul	Temperatura, °C	K	a
Acetat de celuloză	Acetonă	25	$1{,}49\times10^{-4}$	0,82
Poliizopren	Toluen	25	$5{,}02\times10^{-4}$	0,67
Polistiren	Toluen	25	$3{,}7\times10^{-4}$	0,62
Metilmetacrilat	Benzen	25	$0{,}94\times10^{-4}$	0,76
Poliizobutilenă	Toluen	20	$3{,}6\times10^{-4}$	0,64

In consecință, într-un solvent rău viscozitatea intrinsecă va fi mai mică decât într-un solvent bun.

Aparatură și materiale

Viscozimetru, cronometru, pipete, baloane cotate, probă de polimer, toluen, metanol.

Procedeul experimental

Soluțiile de polistiren de masă moleculară necunoscută sunt preparate într-un solvent bun (toluen) și într-un solvent rău (un

amestec de toluen și metanol). Deoarece polimerul se poate dizolva destul de încet, se poate utiliza încălzirea pe baie de apă pentru a accelera dizolvarea. După dizolvarea polimerului, soluția se răcește la 25°C și se aduce la semn într-un balon cotat. Sunt necesare următoarele soluții: a) soluție de polistiren în toluen; b) soluție de polistiren în amestec de metanol—toluen (15%: 85%). Viscozimetrul se spală cu amestec oxidant și solvent, după care se usucă perfect înainte de a adăuga solventul organic.

Se determină timpul de scurgere al toluenului între cele două repere ale viscozimetrului și apoi aceeași mărime pentru soluții de polistiren, din ce în ce mai diluate. (Diluția se obține prin adăugare de solvent la soluția anterioară).

Densitățile soluțiilor de polistiren nefiind decât puțin diferite de cele ale solventului, nu este necesară determinarea lor.

Același procedeu se repetă cu soluția de polistiren în amestec metanol—toluen, diluarea realizându-se cu amestec de solvenți, în acest caz. Deoarece metanolul este un nesolvent pentru polistiren, adăugarea unor noi cantități de amestec poate cauza precipitarea polimerului din soluție. Procentul de metanol necesar pentru a provoca apariția precipitării se determină în prealabil prin titrarea soluției de polistiren în toluen, cu metanol.

Calcule

Indicele (limită) de viscozitate este obținut prin reprezentarea valorilor η_{sp}/c și $(1/c)\ \ln\ (\eta/\eta_0)$ în funcție de c, pentru soluțiile de polistiren în toluen și în amestec de solvenți.

Avantajul acestei duble extrapolări este că interceptul cu ordonata poate fi determinat mai precis decât la folosirea unei singure drepte.

Intre pantele celor două drepte obținute K_1 și, respectiv, K_2, există o relație simplă:

$$K_1 + K_2 = 0,5$$

deoarece pentru dependența indicelui de viscozitate cu concentrația, Huggins obține relația:

$$\eta_{sp} = [\eta] \cdot c + K_1\ [\eta]^2 \cdot c^2$$

și:

$$\ln\ (\eta/\eta_0) = [\eta] \cdot c - K_2\ [\eta]^2\ c^2$$

Folosind valorile lui K și a date în tabelul I.11, se poate calcula masa moleculară medie a probei de polistiren din indicele limită de viscozitate în toluen (ecuația (I.328).

Se poate calcula acum dimensiunea medie a unei molecule de polistiren exprimată prin volumul unei molecule de polistiren, cunoscând suplimentar densitatea polistirenului.

Dacă se admite că molecula are formă sferică, se poate calcula raza acestei sfere. Lungimea unei molecule perfect întinse de poli-

stiren se poate obţine presupunând că lungimea unităţii monomere este de 2,5 Å.

Forma reală a moleculei de polistiren în soluţie este intermediară între cea de sferă şi cea de lanţ perfect întins, aceasta depinzând de solvent şi temperatură.

Aplicaţii practice

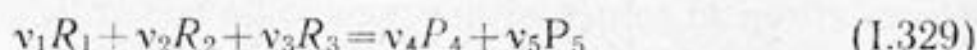
Determinarea masei moleculare a polimerilor solubili ca: poliizobutilena, poli(metilmetacrilatul), poli(clorura de vinil), este foarte importantă, deoarece proprietăţile acestor materiale depind mult de masele lor moleculare.

Capitolul 1.4

ECHILIBRUL CHIMIC

I.4.1. Consideraţii teoretice

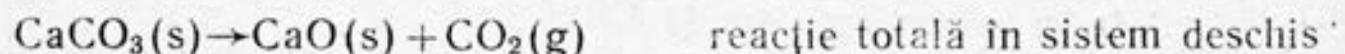
O reacţie chimică de forma:



$$\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 + \nu_3 R_3 = \nu_4 P_4 + \nu_5 P_5 \qquad (I.329)$$

poate decurge: a) cu consumarea totală a reactanţilor R_1, R_2, R_3 (dacă aceştia s-au luat în proporţie stoechiometrică) şi reacţia se numeşte completă (sau totală) şi b) cu formarea unui amestec care conţine atât produşii de reacţie P_4 şi P_5, cât şi reactanţi nereacţionaţi, astfel încât reacţia este incompletă şi este denumită reacţie de echilibru.

Deşi în anumite condiţii de presiune, temperatură şi concentraţie, la nivel macroscopic nu se sesizează o modificare a compoziţiei sistemului, au loc totuşi atât reacţia directă, cât şi cea inversă, dar cu viteze egale. O variaţie mică a factorilor externi poate schimba compoziţia sistemului, dar revenirea la parametrii iniţiali conduce la regăsirea compoziţiei iniţiale. O aceeaşi reacţie poate fi totală sau poate atinge un echilibru, în funcţie de condiţiile de reacţie, ca de exemplu:



$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ reacţie totală în sistem deschis



$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ reacţie de echilibru în vas închis

Starea de echilibru se caracterizează, la temperatură şi presiune constante, printr-o valoare minimă a energiei Gibbs, respectiv

prin variaţia nulă a energiei Gibbs de reacţie $\Delta G_r=0$, în timp ce pentru un proces spontan $\Delta G_r<0$. Echilibrul chimic se poate caracteriza, din punct de vedere termodinamic, prin energia Gibbs de reacţie sau prin potenţialele chimice ale participanţilor la reacţie μ_i, aceste mărimi fiind corelate prin relaţia:

$$\Delta G_r=\Sigma \nu_i \mu_i \qquad (I.330)$$

unde ν_i reprezintă coeficientul stoechiometric al unui participant i la reacţie şi este pozitiv pentru produşii de reacţie şi negativ pentru reactanţi.

Pentru un sistem cu comportare neideală potenţialul chimic al unui component i se poate scrie în funcţie de activitatea termodinamică a_i a acestui component şi de potenţialul chimic standard, astfel încât, la echilibru, la T şi P constante:

$$\Delta G_r=\Sigma\nu_i\mu_i=0=\Delta G_r^0+RT\ln \Pi\, a_i^{\nu_i} \qquad (I.331)$$

unde prin Π s-a simbolizat produsul activităţilor participanţilor la reacţie (cu aceeaşi specificaţie că $\nu_i<0$ pentru reactanţi), iar ΔG_r^0 reprezintă energia Gibbs standard de reacţie. Din ecuaţia (I.331) rezultă că:

$$\Delta G_r^0=-RT\ln (\Pi\, a_i^{\nu_i})_{ech} \qquad (I.332)$$

şi având în vedere că, la T şi P constante, valoarea energiei Gibbs standard de reacţie este constantă, rezultă că, în aceste condiţii, $(\Pi a_i^{\nu_i})_{ech}=\text{const}$. Această valoare constantă, specifică reacţiei date, este tocmai constanta termodinamică de echilibru K_a:

$$K_a=(\Pi a_i^{\nu_i})_{ech} \qquad (I.333)$$

care exprimă compoziţia amestecului la echilibru.

Din relaţiile (I.332) şi (I.333) rezultă legătura dintre ΔG_r^0 şi K_a:

$$\Delta G_r^0=-RT\ln K_a \qquad (I.334)$$

adică, dacă se cunoaşte valoarea constantei de echilibru la o temperatură dată T, se poate calcula ΔG_r^0 la această temperatură şi invers, calculând ΔG_r^0 din date calorice tabelate, se poate obţine valoarea constantei de echilibru.

Cunoaşterea valorii constantei de echilibru este de o importanţă fundamentală în practica chimică, care implică cunoaşterea randamentului de reacţie în condiţii specificate.

Determinarea constantei de echilibru la o serie de temperaturi permite evaluarea căldurii standard de reacţie ΔH_r^0 prin aplicarea relaţiei Gibbs-Helmholtz (care exprimă dependenţa energiei Gibbs de reacţie de temperatură) în forma:

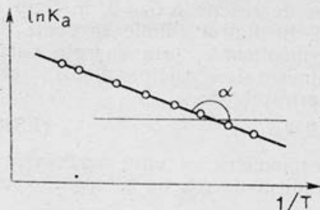


Fig. I.83. Dependența constantei de echilibru de temperatură pentru cazul reacției endoterme ΔH_r^0=const= $=-R$ tg α

$$\Delta H_r^0 = -T^2 \left[\frac{\partial (\Delta G_r^0/T)}{\partial T} \right]_P = RT^2 \frac{\mathrm{d} \ln K_a}{\mathrm{d}T} = -R \frac{\mathrm{d} \ln K_a}{\mathrm{d}(1/T)} =$$

$$= -2{,}303\ R \frac{\mathrm{d} \lg K_a}{\mathrm{d}(1/T)} \qquad \text{(I.335)}$$

Din ecuația (I.335) rezultă că: a) dacă reprezentarea valorii $\ln K_a$ în funcție de $1/T$ este o dreaptă, căldura standard de reacție este constantă pe domeniul de temperatură cercetat și poate fi calculată din panta acestei drepte (figura I.83); dacă nu se obține o dreaptă în aceste coordonate, ci o curbă, căldura de reacție depinde de temperatură, iar panta tangentei la curbă dusă la un punct dat, ceea ce corespunde la o valoare T a temperaturii, va semnifica căldura standard de reacție la această temperatură aleasă. De remarcat că, în timp ce pentru o reacție endotermă ($\Delta H_r^0 > 0$) constanta de echilibru crește o dată cu creșterea temperaturii, pentru o reacție exotermă ($\Delta H_r^0 < 0$) constanta de echilibru scade o dată cu creșterea temperaturii. Desigur că, integrarea nedefinită a ecuației (I.335), în ipotza admiterii unei valori constante a entalpiei standard de reacție pe domeniul dat de temperatură, conduce la ecuația liniară:

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H_r^0}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + I_H \qquad \text{(I.336)}$$

unde I_H este constanta de integrare corespunzătoare.

La integrarea ecuației (I.335) între două limite finite de temperatură T_1 și T_2, cărora le corespund valorile K_1 și, respectiv, K_2, pentru constanta de echilibru se obține ecuația:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H_r^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad \text{(I.337)}$$

dacă ΔH_r^0 =const pe domeniul de temperatură T_1—T_2. Ecuația (I.337) permite calculul entalpiei standard de reacție pe domeniul dat de temperatură din valorile constantei de echilibru la două temperaturi, constituind o metodă necalorimetrică de determinare a entalpiei de reacție.

Cunoaşterea valorilor standard de reacţie $\Delta G^0_{r,T}$ şi $\Delta H^0_{r,T}$ pentru o temperatură dată T permite calcularea entropiei standard de reacţie $\Delta S^0_{r,T}$ la această temperatură:

$$\Delta S^0_{r,T} = -\frac{\Delta G^0_{r,T} + \Delta H^0_{r,T}}{T} \tag{I.338}$$

Dacă s-a determinat entalpia standard de reacţie doar ca valoare medie pe domeniul dat de temperatură ΔH^0_r, atunci se obţine şi entropia de reacţie ca valoare medie pe acelaşi domeniu ΔS^0_r.

După starea fizică a componenţilor se disting echilibre chimice omogene, când toţi componenţii formează o singură fază şi echilibre chimice eterogene, când sistemul care reacţionează este format din mai multe faze. In cazul reacţiilor de echilibru în fază gazoasă la presiuni mari, activitatea unui component a_i se înlocuieşte cu fugacitatea sa f_i, astfel încât valoarea constantei de echilibru corespunzătoare K_f va fi:

$$K_f = (\Pi f_i^{\nu_i})_{ech} = (\Pi \gamma_i^{\nu_i})(\Pi P_i^{\nu_i})_{ech} = K_\gamma \cdot K_P \tag{I.339}$$

γ_i fiind coeficienţi de fugacitate, iar P_i presiunile parţiale corespunzătoare.

Dacă presiunea amestecului de gaze este mică (amestec de gaze ideale), atunci coeficienţii de fugacitate sunt egali cu unitatea şi ecuaţia constantei de echilibru se simplifică la forma care conţine doar presiunile parţiale; acestea se pot scrie în funcţie de fracţiile molare X_i şi presiunea totală a amestecului de gaze P sau în funcţie de concentraţiile c_i exprimate în număr de moli pe unitatea de volum:

$$K_f = K_P = (\Pi P_i^{\nu_i})_{ech} = K_X \cdot P^{\Sigma\nu_i} = K_c (RT)^{\Sigma\nu_i} = K_n \left[\frac{P}{\Sigma n_i}\right]^{\Sigma\nu_i} \tag{I.340}$$

In ecuaţia (I.340):

$$K_X = (\Pi x_i^{\nu_i}); \; K_c = (\Pi c_i^{\nu_i}) \text{ şi } K_n = (\Pi n_i^{\nu_i}) \tag{I.341}$$

unde: $\Sigma \nu_i$ — suma algebrică a coeficienţilor stoechiometrici; n_i — numărul de moli din gazul i, aflat în amestecul de gaze la echilibru şi care se poate scrie în funcţie de numărul iniţial de moli n_{0i} şi gradul de avansare al reacţiei ξ: $n_i = n_{0i} + \nu_i \cdot \xi$; Σn_i — numărul total de moli din amestecul aflat la echilibru.

Ecuaţia (I.340) arată că, dacă se cunoaşte compoziţia amestecului de gaze la echilibru, atunci se poate calcula constanta de echilibru a reacţiei date, pentru temperatura de lucru aleasă, dar şi invers, adică cunoscând valoarea constantei de echilibru, se poate afla compoziţia amestecului de gaze la echilibru.

Pentru reacţii în sisteme omogene lichide cu comportare neideală activităţile componenţilor se pot scrie astfel:

$$a_i=\gamma_i \cdot X_i;\ a_i=\gamma_i' c_i \text{ sau } a_i=\gamma_i'' m_i \qquad (I.342)$$

unde: X_i — fracţia molară; c_i — concentraţia molară, m_i — molalitatea; γ_i, γ_i' şi γ_i'' — coeficienţii de activitate corespunzători. Deci în acest caz:

$$K_a=(\Pi\, \gamma_i^{\nu_i})_{ech}\,(\Pi\, X_i^{\nu_i})_{ech}=K_\gamma \cdot K_X \qquad (I.343)$$

$$K_a=(\Pi\, \gamma_i'^{\nu_i})_{ech}\,(\Pi\, c_i^{\nu_i})_{ech}=K_\gamma' \cdot K_c \qquad (I.344)$$

$$K_a=(\Pi\, \gamma_i''^{\nu_i})_{ech}\,(\Pi\, m_i^{\nu_i})_{ech}=K_\gamma'' \cdot K_m \qquad (I.345)$$

Problema determinării coeficienţilor de activitate este dificilă în cazul soluţiilor lichide şi valorile γ_i depind de alegerea sistemului de referinţă. Dacă se lucrează însă cu soluţii diluate, iar solventul nu participă la reacţie, se poate admite că toţi coeficienţii de activitate se apropie de valoarea unitară şi în acest caz activităţile pot fi înlocuite prin concentraţiile corespunzătoare, astfel încât se determină constantele de echilibru:

$$K_x=K_c\left(\frac{V}{\Sigma n_i}\right)^{\Sigma\nu_i}=K_m\cdot\left[\frac{M_1}{1000}\right]^{\Sigma\nu_i}=K_n/(\Sigma\, n_i)^{\Sigma\nu_i} \qquad (I.346)$$

unde: V este volumul soluţiei; M_1 — masa molară a solventului. Semnificaţiile celorlalte mărimi au fost precizate mai înainte. Pentru cazul în care reacţia are loc fără variaţia numărului de moli rezultă că:

$$K_X \equiv K_c \equiv K_m \equiv K_n \qquad (I.347)$$

Pentru reacţiile în care, alături de gaze, participă şi solide (reacţii în sisteme eterogene) expresia generală a constantei de echilibru se poate scrie separând termenii care se referă la compuşii gazoşi de cei care se referă la solide:

$$K_a=(\Pi a_i^{\nu_i})_{solide}\,(\Pi f_i^{\nu_i})_{gaze}=(K_a)_{solide}\cdot(K_f)_{gaze} \qquad (I.348)$$

Evaluarea produsului $(\Pi\, a_i^{\nu_i})_{solide}$ presupune cunoaşterea activităţii solidelor în amestecul aflat la echilibru. Admiţând că acestea sunt egale cu cele ale componenţilor în stare pură, se poate arăta uşor că, până la presiuni egale cu cca 10 atm, activitatea unui solid pur este egală cu unitatea şi deci:

$$(K_a)_{solide}=1 \qquad (I.349)$$

Ca urmare, ecuaţia (I.348) se poate rescrie sub forma:

$$K_a\ (\text{ech. eterogen}) \cong (K_f)_{gaze}=(K_\gamma \cdot K_P)_{gaze} \qquad (I.350)$$

astfel încât valoarea constantei de echilibru se poate calcula luând în consideraţie doar gazele participante la reacţie, solidele având o contribuţie neglijabilă. La presiuni mici, deoarece $K_\gamma=1$, constan-

ta de echilibru va fi exprimată doar prin presiuni parţiale ale gazelor participante la reacţie, adică:

$$K_a \cong (K_P)_{gaze} = (\Pi P_i^{\nu_i})_{gaze} \quad (I.351)$$

Pentru lichide pure, la presiuni nu prea mari, de asemenea, $a_i = 1$ astfel încât, la tratarea echilibrelor eterogene în care intervin lichide şi gaze, se procedează similar ca în cazul echilibrelor în sisteme care conţin solide şi gaze.

De subliniat că, în prezenţa unui gaz inert, ecuaţia pentru calculul K_P se adaptează corespunzător:

$$K_p = K_n \left[\frac{P}{\Sigma n_i + n_{inert}} \right]^{\Sigma\nu_i} \quad (I.352)$$

unde n_{inert} reprezintă numărul de moli de gaz inert din amestecul de reacţie.

Analiza echilibrelor chimice se poate face utilizând metode chimice sau fizice. Selectarea unor probe din sistemul care se află în echilibru pentru a realiza o determinare cantitativă de compoziţie nu trebuie să perturbe sistemul. În acest sens se preferă metodele fizice de analiză, deoarece acestea nu distrug starea de echilibru şi, suplimentar, sunt mai rapide decât metodele chimice. Metodele fizice utilizate se adaptează sistemului studiat şi pot avea la bază măsurători de presiune, de densitate, de absorbţie a luminii, de conductibilitate termică, de indici de refracţie etc.

I.4.2. Lucrări de laborator

A. Echilibrul chimic în sisteme omogene gazoase

Lucrarea 1

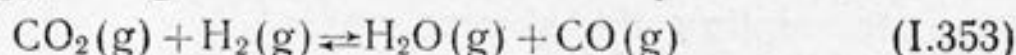
Determinarea constantei de echilibru şi a mărimilor $\Delta G^0_{r,T}$, ΔH^0_r şi ΔS^0_r pentru reacţia dintre $CO_2(g)$ şi $H_2(g)$ la presiuni mici

Se va studia o reacţie de echilibru care implică gaze la presiuni mici. Utilizând metoda cromatografiei de gaze, se vor determina compoziţia amestecului de gaze aflat la echilibru şi deci constanta de echilibru K_P la o temperatură dată, precum şi $\Delta G^0_{r,T}$ la această temperatură. Procedând la determinarea valorii K_P la mai multe

temperaturi, se vor calcula efectul caloric al reacției studiate, precum și entropia de reacție.

Aspecte teoretice

Reacția dintre CO_2 (g) și (H_2 (g), care decurge cu formarea H_2O(g) și CO(g), atinge un echilibru la o temperatură dată:



$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g) \qquad (I.353)$$

La presiuni mici constanta de echilibru a acestei reacții se poate scrie în funcție de presiunile parțiale ale participanților la reacție:

$$K_P = \frac{p_{H_2O} \cdot p_{CO}}{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}} = \frac{p_x^2}{(a-p_x)(b-p_x)} \qquad (I.354)$$

unde: P_x — presiunea parțială a unui produs de reacție în amestecul de gaze aflat la echilibru; a și b — presiunile parțiale inițiale ale bioxidului de carbon și, respectiv, ale hidrogenului.

Deoarece reacția are loc fără variația numărului de moli, rezultă că presiunea totală a amestecului rămâne neschimbată. Conform reacției stoechiometrice date, rezultă că, dacă se cunosc presiunile parțiale inițiale ale reactanților (a și b), pentru calcularea constantei de echilibru este suficientă analiza cantitativă a unui singur component în amestecul de gaze aflat la echilibru.

Aparatura și modul de lucru

Studiul acestui echilibru se va realiza utilizând «metoda catalizatorului încălzit» a lui Langmuir, care constă în faptul că nu se aduce întreaga cantitate de gaz la temperatura de lucru, ci numai catalizatorul. In cazul dat se va utiliza o sârmă de Pt drept catalizator: pe acest catalizator se stabilește rapid echilibrul corespunzător temperaturii alese, iar prin îndepărtarea de suprafața catalizatorului gazul reacționat se răcește atât de repede, încât echilibrul este «înghețat».

Reacția are loc în vasul de reacție *C* de cca 0,5 l, prin centrul căruia trece un fir de platină, cu un diametru de 0,4 mm și lungime de cca 25 cm, cu capetele sudate în pereții vasului. Vasul este prevăzut cu racorduri la un manometru cu mercur *M*, pompa de vid, butelia de gaze comprimate și la un vas *E*, care constituie o sursă de CO_2. Recoltarea probelor de gaz se face cu o seringă *S* printr-un orificiu practicat în vas.

Sârma de platină se leagă la o sursă de curent într-un circuit ce conține ampermetrul *A* și voltmetrul *V* (figura I.84).

Variind curentul de încălzire, se pot realiza temperaturi diferite, valoarea temperaturii de lucru obținându-se dintr-un grafic de etalonare *R* (rezistența firului)—temperatură; pentru aceasta se introduce vasul de reacție într-o baie de apă sau de ulei și se determină raportul *U*/*I* la curenți foarte mici. Vasul de reacție se in-

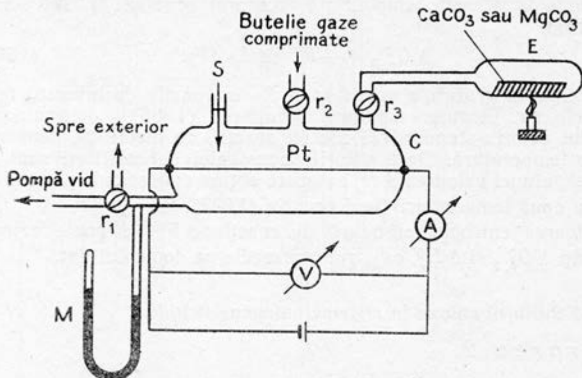


Fig. I.84. Instalație pentru studiul echilibrului în sisteme omogene gazoase

troduce într-o baie de apă, la temperatura de cca 80°C, pentru a împiedică condensarea apei rezultată din reacție.

Se videază vasul *C* și apoi se introduce hidrogen, prin deschiderea robinetului r_2, până la realizarea unei presiuni de aproximativ 200 mm Hg, măsurată exact la manometrul *M*. Pentru introducerea în vasul *V* a celui de al doilea reactant CO_2, eprubeta *E* se încălzește și se lasă deschis robinetul r_3 până când presiunea din vas crește cu aproximativ 200 mm Hg. Se trece un curent de 6 A prin rezistența de platină timp de cca 15 min, măsurându-se exact valorile tensiunii și intensității curentului electric. După întreruperea încălzirii, în vasul *V* se introduce un gaz purtător (N_2 sau Ar) prin robinetul r_2, până se realizează o presiune egală cu cea atmosferică.

Analiza amestecului de gaze aflat la echilibru la o temperatură dată *T*, se face utilizând cromatografia de gaze. Pentru aceasta din amestecul de gaze se iau probe cu ajutorul unei seringi *S* și se introduc în coloana cromatografică, umplută cu cărbune activ. Din suprafața picurilor înregistrate se determină compoziția amestecului de gaze la echilibru, la temperatura de lucru. Se calculează apoi valoarea K_P la această temperatură. Experiența se repetă cu amestecuri inițiale de altă compoziție, la aceeași temperatură *T* (care corespunde unui aceluiași raport *U/I*), când trebuie să se verifice faptul că K_P=const la o temperatură dată.

Se procedează similar pentru determinarea valorilor K_P la alte trei valori ale temperaturii, realizate prin schimbarea raportului U/I. Cunoscând valoarea constantei de echilibru K_P, la o temperatură dată *T*, K, se poate calcula valoarea energiei Gibbs standard

de reacţie la această temperatură, conform ecuaţiei (I.334) scrise sub forma:

$$\Delta G^0_{r,T} = -RT \ln K_P(T) \tag{I.355}$$

Reprezentarea grafică a valorilor ln K_P în funcţie de inversul temperaturii va permite, conform ecuaţiei (I.336), determinarea efectului caloric standard al acestei reacţii, ca medie pe domeniul dat de temperatură. Dacă valorile constantei de echilibru sunt riguroase, atunci valoarea ΔH^0_r se poate obţine cunoscând valorile K_P doar la două temperaturi (vezi ecuaţia (I.337).

Valoarea entropiei standard de reacţie ΔS^0_r se poate calcula uşor din $\Delta G^0_{r,T}$ şi ΔH^0_r, ca o valoare medie pe domeniul dat.

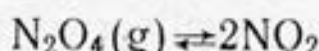
B. Echilibrul chimic în sisteme omogene lichide

Lucrarea 2

Disocierea tetraoxidului de azot. Studiul termodinamic al reacţiei $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$

Se propun determinarea constantei de echilibru a acestei reacţii de disociere ca funcţie de temperatură şi calcularea căldurii de reacţie corespunzătoare.

Tetraoxidul de azot disociază conform reacţiei:



$$N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2$$

astfel încât, dacă se notează cu α gradul de disociere, se poate întocmi următorul tabel de bilanţ:

	$N_2O_4(g)$	$NO_2(g)$
n_{0i}	1	0
n_i	$(1-\alpha)$	2α
Σn_i	$(1+\alpha)$	

$$X_{NO_2} = \frac{2\alpha}{1+\alpha)} \qquad X_{N_2O_4} = \frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)}$$

La presiuni mici ale amestecului de gaze, constanta de echilibru se poate scrie sub forma:

$$K_P = \frac{P^2_{NO_2}}{P_{N_2O_4}} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} P\right)^2}{\frac{(1-\alpha)}{(1+\alpha)} P} = \frac{4\alpha^2 P}{(1-\alpha^2)} \tag{I.356}$$

Valoarea gradului de disociere α se poate determina experimental prin măsurarea masei molare medii a amestecului de gaze aflat la echilibru. Un mol de N_2O_4, nedisociat de masă molară M_0=92,06, disociază formând la echilibru $(1+\alpha)$ moli de gaz. Deoarece masa totală rămâne neschimbată, masa moleculară medie este:

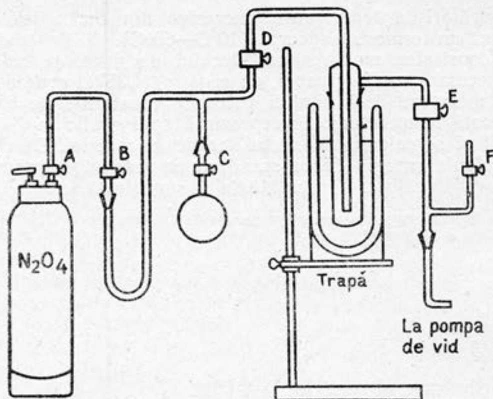


Fig. I.85. Aparat pentru umplerea baloanelor cu N_2O_4

$$M = \frac{M_0}{(1+\alpha)} \quad \text{sau} \quad \alpha = \frac{M_0 - M}{M} \tag{I.357}$$

Ecuația (I.357) este utilizată pentru a calcula α din M. Masa moleculară medie a amestecului de gaze aflat la echilibru se determină din măsurători experimentale de densitate a amestecului de gaze, utilizând legile amestecurilor de gaze perfecte.

Pentru determinarea densității amestecului de gaze rezultate în urma disocierii, se utilizează baloane de sticlă de capacitate de cca 200 ml cu robinete de sticlă cu capilar. Aranjarea robinetelor și trapelor în instalația necesară pentru umplerea baloanelor cu N_2O_4 uscat (în echilibru cu NO_2) este prezentată în figura I.85. Capcana (trapa) rece conține tricloretilenă și gheață uscată.

Baloanele sunt vidate până la o presiune de cca 1 mm Hg cu un sistem de vid și cântărite cu o precizie de 10^{-4} g, cu un balon similar, utilizat drept contragreutate. Operația de umplere cu gaz este condusă conform treptelor I—V, prezentate în tabelul de mai jos:

Robinete	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*	*F*
I	închis	închis	închis	închis	închis	deschis
II	închis	închis	deschis	deschis	deschis	închis
III	închis	deschis	deschis	deschis	deschis	închis
IV	deschis	deschis	deschis	închis	deschis	închis
V	închis	închis	închis	închis	deschis	închis

Pentru măsurători la temperaturi succesive din ce în ce mai mari se utilizează un termostat adecvat (10°C—60°C).

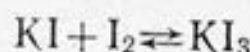
Cunoscând densitatea medie a amestecului de gaze, se calculează masa moleculară medie și apoi, cu ecuația (I.357), gradul de disociere la temperatura dată și deci valoarea constantei de echilibru K_P la această temperatură. Se reprezintă apoi grafic ln K_P în funcție de $(1/T)$ și se calculează efectul termic al reacției. De asemenea se pot calcula energia Gibbs standard de reacție și entropia de reacție conform ecuațiilor prezentate în paragraful I.4.1.

Notă: Pentru detalii privind procedeul experimental se poate consulta lucrarea indicată la indicația bibliografică nr. 6.

Lucrarea 3

Studiul termodinamic al reacției $I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^-$ în soluție apoasă

La dizolvarea iodului molecular într-o soluție apoasă de KI se stabilește repede echilibrul exprimat prin reacția:



$$KI + I_2 \rightleftarrows KI_3$$

La o temperatură dată acest echilibru poate fi caracterizat riguros prin constanta termodinamică de echilibru K_a, dar la concentrații mici ale substanțelor participante la reacție se poate utiliza, cu aproximație suficient de bună, constanta de echilibru K_c:

$$K_a = \frac{a_{I_3^-}}{a_{I^-} \cdot a_{I_2}} = \frac{c_{I_3^-}}{c_{I^-} \cdot c_{I_2}} \cdot \frac{\gamma_{I_3^-}}{\gamma_{I^-} \cdot \gamma_{I_2}} \cong \frac{c_{I_3^-}}{c_{I^-} \cdot c_{I_2}} = K_c \qquad (I.358)$$

unde: a — activitățile; c — concentrațiile molare; γ — coeficienții de activitate. Într-adevăr, forma aproximativă a teoriei Debye-Hückel pentru coeficienții de activitate ai speciilor ionice (care nu ia în considerație variația în forma și dimensiunea ionilor):

$$\log \gamma_i = -0{,}509\ z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} \qquad (I.359)$$

arată că, deoarece atât I^-, cât și I_3^-, au aceeași sarcină z și sunt influențați de aceeași tărie ionică μ, coeficienții de activitate γ_{I^-}, cât și $\gamma_{I_3^-}$, sunt, practic, egali. Pe de altă parte, concentrația I_2 în soluția apoasă este foarte mică și coeficientul de activitate γ_{I_2} este aproximativ egal cu unitatea, deoarece coeficientul de activitate al unor specii neutre de solvit în soluție diluată nu se abate sensibil de la valoarea sa limită, în soluție de diluție infinită. Deci

utilizarea valorii K_c (în loc de K_a) este justificată pentru soluţii de concentraţie moderată.

Concentraţiile molare, în sistemul aflat la echilibru, necesare pentru determinarea constantei de echilibru K_c din ecuaţia (I.358) se pot determina utilizând o metodă chimică sau spectrofotometrică.

1. Determinarea constantei de echilibru a reacţiei $I_2+I^-=I_3^-$ prin metoda distribuţiei. Reacţia reversibilă $KI+I_2 \rightleftharpoons KI_3$ care decurge în soluţie apoasă poate fi investigată prin studiul distribuţiei iodului între un solvent organic (CCl_4) şi apă, urmat de un studiu similar privind distribuţia iodului între acelaşi solvent organic şi o soluţie apoasă de KI.

Dacă se porneşte de la o soluţie apoasă de KI, a cărei concentraţie b, mol/l, este cunoscută şi se dizolvă iod (I_2), la echilibru iodul va fi prezent parţial ca molecule I_2 şi parţial ca ioni I_3^-, deoarece o parte din ionii I^- prezenţi iniţial în soluţie au reacţionat formând ioni I_3^-. Concentraţia totală a iodului $c_T=c_{I_2}+$ $+c_{I_3^-}$ poate fi obţinută prin titrare cu soluţie standard de tiosulfat de sodiu. Dacă există o posibilitate de determinare a concentraţiei iodului molecular c_{I_2}, atunci constanta de echilibru K_c poate fi calculată, deoarece acum se cunosc concentraţiile tuturor speciilor prezente în sistem la echilibru:

$$c_{I_3^-}=c_T-c_{I_2} \qquad (I.360)$$

şi

$$c_{I^-}=b-c_{I_3^-} \qquad (I.361)$$

Concentraţia iodului molecular c_{I_2} la atingerea echilibrului se poate măsura apelând la avantajul că CCl_4, care este imiscibilă cu o soluţie apoasă, dizolvă iodul molecular, dar nu dizolvă speciile ionice implicate în sistem.

Prima parte a studiului se va referi la distribuţia iodului molecular ca solvit între două faze lichide nemiscibile, apă şi CCl_4. La echilibru concentraţia I_2 în cele două faze, notate cu c_{I_2} (în H_2O) şi c_{I_2} (în CCl_4), sunt legate prin constanta de distribuţie Nernst k:

$$k=c_{I_2}\,(\text{în } H_2O)/c_{I_2}\,(\text{în } CCl_4) \qquad (I.362)$$

unde concentraţiile iodului în cele două faze se pot determina prin titrare. Legea de distribuţie Nernst se aplică numai la o specie chimică definită. De subliniat că în ecuaţia (I.362) ar trebui să fie utilizate activităţile pentru obţinerea unei constante de distribuţie termodinamice reale; utilizarea concentraţiei în locul activităţii ar putea conduce la abaterea valorii coeficientului de distribuţie de la o valoare constantă şi, ca urmare, se recomandă determinarea valorii k, exprimată prin ecuaţia (I.362), la mai multe concentra-

ţii. Valoarea coeficientului k poate fi determinată direct prin titrarea ambelor faze cu soluţie standard de tiosulfat de sodiu. Deoarece legea de distribuţie se aplică la specii comune în ambele straturi, cunoscând valoarea k din studiul anterior, se poate afla acum concentraţia I_2 într-o fază apoasă conţinând ioni I_3^- (stratul de soluţie apoasă de KI) în contact cu stratul de CCl_4; pentru aceasta se va titra I_2 în stratul de CCl_4, care este în echilibru cu soluţia apoasă de KI, astfel încât:

$$c_{I_2} \text{ (în soluţia apoasă de KI)} = \frac{c_{I_2}(\text{în } CCl_4)}{k} \qquad (I.363)$$

Cunoscând concentraţia iodului molecular c_{I_2} la atingerea echilibrului, se poate calcula, cu ecuaţia (I.360), concentraţia iodului combinat cu KI pentru a forma KI_3 (deci $c_{I_3^-}$), deoarece iodul total din stratul de soluţie apoasă c_T poate fi obţinut prin titrare cu tiosulfat de sodiu. Poate fi astfel cunoscută şi cantitatea de iodură care s-a combinat cu iodul astfel încât, ştiind concentraţia originală a iodurii de potasiu (b), se poate obţine prin diferenţă (ecuaţia (I.361)) cantitatea de iodură necombinată. Cunoscând acum toate concentraţiile substanţelor aflate în amestecul de reacţie la echilibru, se poate calcula constanta de echilibru K_c aplicând ecuaţia (I.358).

Experimental se va proceda, mai întâi, la determinarea constantei de distribuţie k. Pentru aceasta se iau 200 ml de apă şi 50 ml de soluţie de I_2 în CCl_4 de concentraţie 0,080 mol/l; 0,040 mol/l şi 0,020 mol/l care se introduc în baloane Erlenmayer de 500 ml. Se termostatează la 25°C cca o oră, agitând puternic la intervale regulate de timp. Înainte de a analiza cele două straturi, sistemul se lasă cca 10 minute, fără a fi agitat pentru a se separa complet cele două straturi. Din cele două straturi se extrag, cu ajutorul a două pipete, manevrate adecvat, cantităţi corespunzătoare de lichid şi se titrează cu soluţii de tiosulfat de sodiu de concentraţie cunoscută, pentru a afla cantitatea de iod molecular prezentă în fiecare fază.

Se vor calcula apoi valorile k obţinute pentru diversele concentraţii ale soluţiilor iniţiale. Dacă nu se vor obţine valori constante pentru k, explicaţi cauza dependenţei valorii k de concentraţie. Pentru a determina constanta de echilibru K_c, se vor determina concentraţiile I_3^- şi I_2 la echilibru, în soluţia apoasă de KI. În acest scop se vor lua 200 ml soluţie apoasă de KI de concentraţie strict cunoscută şi se vor pune în contact cu 50 ml soluţie de iod în CCl_4, de concentraţie 0,080 mol/l; 0,040 mol/l şi 0,020 mol/l, în trei baloane Erlenmayer de 500 ml. Realizarea echilibrului şi titrarea se vor realiza ca şi la determinările anterioare.

Cunoscând constanta de distribuţie k aflată în prima parte a experimentului şi concentraţia iniţială a soluţiei de KI (notată cu b), pot fi calculate concentraţiile speciilor I_2, I_3^- şi I^- la echilibru şi deci se poate deduce constanta de ehilibru K_c pentru fiecare dintre concentraţiile iniţiale ale soluţiilor de I_2 în CCl_4. Dacă aceste

valori vor diferi de la o concentraţie la alta, arătaţi semnificaţia acestor abateri.

2. Determinarea constantei de echilibru a reacţiei $I_2+I^-=I_3^-$ din măsurători spectrofotometrice. Pentru determinarea constantei de echilibru a reacţiei $I_2+KI \rightleftharpoons KI_3$ se poate utiliza metoda spectrofotometrică pentru aflarea concentraţiilor speciilor prezente la echilibru. Dacă se alege ca lungime de undă λ a luminii utilizate valoarea de 350 nm, atunci ionul I^- nu absoarbe lumina, iar I_2 dizolvat în apă are o densitate optică foarte mică, încât, practic, este neglijabilă. In schimb ionul I_3^- prezintă o absorbţie mare la $\lambda=350$ mm, astfel încât se poate admite că densitatea optică D, măsurată la această lungime de undă, se datorește de fapt ionului I_3^- și deci:

$$D=\varepsilon \cdot x \cdot L \tag{I.364}$$

unde: x — concentraţia ionului I_3^-, mol/l; ε — coeficientul molar de extincţie, l/mol·cm; L — grosimea stratului absorbant, cm.

Dacă a reprezintă concentraţia iniţială a I_2 în apă (mol/l), b— concentraţia iniţială a KI în apă (mol/l), iar x — concentraţia ionului I_3^- (mol/l) în amestecul aflat la echilibru, atunci constanta de echilibru K_c se poate scrie astfel:

$$K_c=x/(a-x)\ (b-x) \tag{I.365}$$

și se poate reformula în modul următor:

$$\frac{1}{x}+\frac{x}{a \cdot b}=\frac{1}{a}+\left(1+\frac{1}{a \cdot K_c}\right)\frac{1}{b} \tag{I.366}$$

Ţinând seama de ecuaţia (I.364), ecuaţia (I.366) devine:

$$\frac{L}{D}+\frac{D}{a \cdot b \cdot L \cdot \varepsilon^2}=\frac{1}{a \cdot \varepsilon}+\left(\frac{1}{\varepsilon}+\frac{1}{\varepsilon \cdot a \cdot K_c}\right)\frac{1}{b} \tag{I.367}$$

Valoarea coeficientului molar de extincţie ε este însă foarte mare ($\cong 3 \cdot 10^4$), astfel încât termenul $D/a \cdot b \cdot L \cdot \varepsilon^2$ se poate neglija în comparaţie cu L/D și din ecuaţia (I.367) rezultă:

$$\frac{L}{D}=\frac{1}{a \cdot \varepsilon}+\left(\frac{1}{\varepsilon}+\frac{1}{\varepsilon \cdot a \cdot K_c}\right)\frac{1}{b} \tag{I.368}$$

Relaţia (I.368) reprezintă ecuaţia unei drepte în coordonatele (L/D) — $(1/b)$ (figura I.86) astfel încât, măsurând experimental densitatea optică la soluţii ce conţin aceleași cantităţi de I_2 ($a=$ =const), dar cantităţi variabile de KI (b variabil), panta dreptei obţinute este egală cu:

$$\operatorname{tg} \alpha=\left(\frac{1}{\varepsilon}+\frac{1}{\varepsilon \cdot a \cdot K_c}\right) \tag{I.369}$$

iar ordonata la origine este tocmai $(1/a \cdot \varepsilon)$. Dacă se cunoaște concentraţia iniţială a iodului molecular a, din ordonata la origine se obţine valoarea ε, iar din ecuaţia (I.369) se calculează constanta

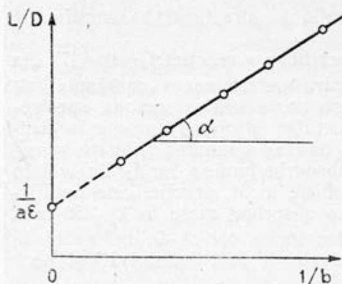


Fig. I.86. Graficul pentru determinarea constantei de echilibru k_c

de echilibru K_c. Determinarea concentrației iodului în apă se poate face prin titrare cu tiosulfat de sodiu, dar această operație poate fi eliminată, dacă se ține seama de faptul că în ecuația (I.368) termenul $1/\varepsilon$ poate fi neglijat în comparație cu $(1/a \cdot \varepsilon \cdot K_c)$ și în acest caz ecuația se simplifică la forma:

$$\frac{L}{D}=\frac{1}{a \cdot \varepsilon}+\frac{1}{a \cdot \varepsilon \cdot K_c} \cdot \frac{1}{b} \qquad (I.370)$$

Conform acestei ecuații, din tăietura de ordonată se obține $(1/a \cdot \varepsilon)$, iar din panta dreptei se va obține constanta de echilibru K_c:

$$K_c = 1/\varepsilon \cdot a \cdot \text{tg}\ \alpha \qquad (I.371)$$

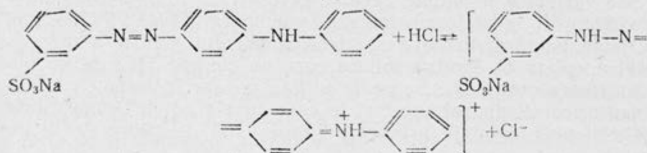
fără a mai fi nevoie de cunoașterea explicită a valorii concentrației a.

Experimental se vor prepara o soluție saturată de I_2 în apă și o soluție de KI de concentrația $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. In baloane de 25 cm^3 se introduc aceeași cantitate de soluție apoasă de I_2 (cca 10 cm^3) și cantități variate de soluție apoasă de KI (variind între 1 cm^3 și 5 cm^3) și se va completa la semn cu apă distilată. După realizarea echilibrului se vor măsura densitățile optice D ale soluțiilor, utilizând cuve de sticlă de grosime egală cu 1 cm și o sursă de lumină din care se selectează $\lambda = 350$ nm, la temperatura ambiantă. Aparatul spectral poate fi un SPEKOL, FEK sau orice alt spectrofotometru ce permite măsurarea extincției la $\lambda = 350$ nm.

Lucrarea 4

Studiul spectrofotometric al reacției de transformare a indicatorului galben de metanil în mediu acid. Determinarea valorilor K_c, $\Delta G^0_{r,T}$, ΔH^0_r, și ΔS^0_r

Reacția de transformare a indicatorului galben de metanil se va studia în mediu acid care corespunde echilibrului:





scris simplificat astfel:

$$I + H^+ = IH^+ \tag{I.372}$$

Constanta de echilibru a acestei reacții se poate scrie în funcție de concentrațiile participanților la reacție, în loc de activitățile lor, dacă se lucrează cu soluții diluate, astfel încât:

$$K_c = c_{IH^+}/c_I \cdot c_{H^+} \tag{I.373}$$

unde prin c sunt notate concentrațiile molare în momentul atingerii echilibrului. Valorile acestor concentrații se pot determina spectrofotometric. Densitatea optică D a unei soluții ce conține cele două forme ale indicatorului va fi exprimată prin ecuația:

$$D = \varepsilon_{IH^+} \cdot c_{IH^+} \cdot L + \varepsilon_I \cdot c_I \cdot L \tag{I.374}$$

unde: ε_{IH^+} și ε_I — coeficienții molari de extincție pentru formele IH^+ și I; c_{IH^+} și c_I — concentrațiile molare ale celor două specii; L — grosimea stratului absorbant. Dacă prin c_{0I} se notează concentrația totală a colorantului, atunci:

$$c_{0I} = c_{IH^+} + c_I \tag{I.375}$$

Din ecuațiile (I.374 și I.375) rezultă:

$$D = L\,[\varepsilon_{IH^+} \cdot c_{IH^+} + \varepsilon_I\,(c_{0I} - c_{IH^+})] \tag{I.376}$$

și dacă se notează cu $D_o = \varepsilon_I \cdot \varepsilon_{0I} \cdot L$ densitatea optică a soluției neutre (care conține numai forma bazică a colorantului), rezultă:

$$D - D_o = L(\varepsilon_{IH^+} - \varepsilon_I) \cdot c_{IH^+} \tag{I.377}$$

Expresia constantei de echilibru K_c se poate rescrie acum, ținând seama de ecuațiile (I.375) și (I.377), sub forma:

$$K_c = \frac{c_{IH^+}}{(c_{0I} - c_{IH^+}) \cdot c_{H^+}} = \frac{(D - D_o)/L(\varepsilon_{IH^+} - \varepsilon_I)}{[c_{0I} - (D - D_o)/L(\varepsilon_{IH^+} \varepsilon_I)]\,c_{H^+}} \tag{I.378}$$

După rearanjarea termenilor, ecuaţia (I.378) devine:

$$\frac{(D-D_o)}{c_{0I}\cdot c_{H^+}} = K_c\cdot L\,[\varepsilon_{IH^+}-\varepsilon_I]c_{0I}-K_c\frac{(D-D_o)}{c_{0I}} \qquad (I.379)$$

ceea ce reprezintă ecuaţia unei drepte în coorodnatele $(D-D_o)/$ $/c_{0I}\cdot c_{H^+}$ şi $(D-D_o)/c_{0I}$. Panta acestei drepte reprezintă tocmai constanta de echilibru K_c la temperatura de lucru.

Experimental se procedează la prepararea a cinci soluţii în care concentraţia indicatorului este de $4{,}5\cdot10^{-5}$ mol/l, iar concentraţia HCl este variabilă şi anume $2\cdot10^{-2}$; $1\cdot10^{-2}$; $7{,}5\cdot10^{-3}$; $5\cdot10^{-3}$ mol/l şi zero. Soluţiile se pretermostatează la temperatura de 25°C şi apoi se introduc pe rând în cuva spectrofotometrului pentru a măsura densitatea optică D. Pentru soluţia care nu conţine HCl se va obţine densitatea optică D_o. Se poate utiliza un spectrofotometru Pulfrich sau orice alt aparat spectral în care cuvele pot fi termostatate cu ajutorul unei mantale prin care circulă apă de răcire de la un termostat.

Pe baza datelor experimentale se obţine $(D-D_o)$ pentru diversele soluţii de concentraţie c_{H^+} şi cunoscând concentraţia totală a indicatorului c_{0I}, se calculează raportul $(D-D_o)/c_{0I}\cdot c_{H^+}$ care se reprezintă grafic în funcţie de $(D-D_o)/c_{0I}$. Din panta dreptei se obţine valoarea constantei de echilibru K_c la temperatura de 25°C.

Prin determinarea extincţiilor soluţiilor, la temperaturile de 30°C; 40°C şi 50°C, se vor obţine valorile K_c la aceste temperaturi. Pentru o temperatură dată t, °C, datele experimentale se prezintă într-un tabel de forma dată mai jos.

$t = \ldots$°C;

$c_{0} = \ldots$mol/l.

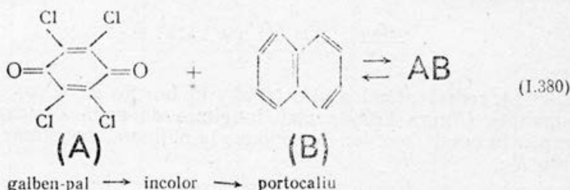
Nr. probei	c_{H^+}, mol/l	D	$\frac{(D-D_o)}{c_{0I}}$	$\frac{D-D_o}{c_{0I}\cdot c_{H^+}}$	K_c	$\Delta G^0_{r,T}$
1						
2						
.						
.						
.						

Cunoscând valorile K_c la o temperatură dată, conform ecuaţiei (I.334), se poate calcula energia Gibbs standard de reacţie la această temperatură. Pentru aflarea entalpiei standard de reacţie, conform ecuaţiei (I.336), se va reprezenta grafic $\ln K_c$ în funcţie de $1/T$ şi se determină panta dreptei obţinute. Din valorile $\Delta G^0_{r,T}$ şi ΔH^0_r se calculează entropia standard de reacţie ΔS^0_r ca valoarea medie pe domeniul de temperatură studiat.

Determinarea constantei de instabilitate a unui complex format dintre cloranil și naftalină în mediu de CCl_4

Se va studia echilibrul chimic în soluție de CCl_4, corespunzător formării unui complex molecular, de compoziție molară 1 : 1, dintre cloranil și naftalină, utilizând metoda spectrofotometrică.

Într-un solvent inert (de exemplu CCl_4) prin reacția dintre cloranil (A) și naftalină (B) se formează complexul molecular AB care are proprietăți absorbante diferite de cele ale reactanților: în timp ce cloranilul este slab colorat în galben în soluție, iar naftalina este incoloră, complexul format este de culoare portocalie și absoarbe puternic în domeniul vizibil al spectrului. Reacția de echilibru este următoarea:



Constanta de echilibru a reacției de formare a complexului K_c (constanta de stabilitate) este dată de expresia:

$$K_c = x/(a-x)\cdot(b-x) \qquad (I.381)$$

unde: a — concentrația inițială a cloranilului, mol/l; b — concentrația inițială a naftalinei; x — concentrația complexului în amestecul aflat la echilibru.

În mod obișnuit o substanță complexă se caracterizează prin valoarea constantei sale de instabilitate K_{inst}, care reprezintă constanta de disociere a complexului dat:



$$AB \rightleftarrows A + B$$

și este de fapt tocmai valoarea inversă a constantei de echilibru K_c. Deci:

$$K_{inst} = 1/K_c \qquad (I.382)$$

Dacă se alege concentrația inițială a naftalinei mult mai mare decât a cloranilului ($b \gg a$), atunci absorbția în vizibil a cloranilu-

lui rămas necomplexat la echilibru $(a-x)$ va fi, practic, neglijabilă. Valoarea cantităţii x devine neglijabilă faţă de b şi astfel constanta de echilibru K_c se simplifică corespunzător:

$$K_c = x/(a-x) \cdot b \qquad (I.383)$$

Densitatea optică D măsurată în vizibil pentru amestecul de reacţie aflat la echilibru se datorează, practic, doar absorbţiei complexului A B, astfel încât legea Lambert-Beer se va scrie sub forma:

$$D = \varepsilon \cdot x \cdot L \qquad (I.384)$$

unde ε este coeficientul molar de extincţie la lungimea de undă utilizată; L — grosimea stratului absorbant (lăţimea cuvei).

Înlocuind valoarea lui x în funcţie de densitatea optică D în ecuaţia constantei de echilibru, rezultă:

$$K_c = \frac{D/\varepsilon \cdot L}{(a - D/\varepsilon \cdot L) \cdot b} \qquad (I.385)$$

Relaţia (I.385) se poate restructura sub forma unei expresii liniare:

$$\frac{D}{a \cdot b} = -K_c \frac{D}{a} + K_c \cdot \varepsilon \cdot L \qquad (I.386)$$

astfel că, reprezentând grafic (D/ab) în funcţie de (D/a), se obţine o dreaptă (figura I.87) pentru lungimea de undă λ aleasă. Panta dreptei în aceste coordonate conduce la obţinerea constantei de echilibru K_c:

$$\operatorname{tg} \alpha = -K_c \qquad (I.387)$$

iar ordonata la origine este egală cu $K_c \cdot \varepsilon \cdot L$ astfel încât, dacă se cunoaşte grosimea cuvei L, se poate calcula extincţia molară ε.

Experimental se prepară soluţii în CCl_4 de cloranil de diverse concentraţii a şi, de asemenea, soluţii de naftalină de concentraţii diferite b care se amestecă conform tabelului alăturat:

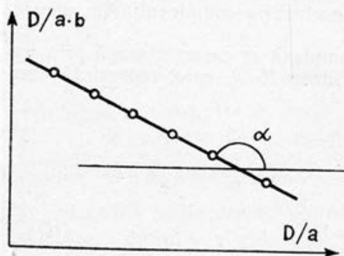


Fig. I.87. Graficul pentru determinarea constantei de echilibru

Amestecul	a, mol/l	b, mol/l
1	$3 \cdot 10^{-3}$	0,15
2	$4 \cdot 10^{-3}$	0,30
3	$5 \cdot 10^{-3}$	0,50

Se determină extincțiile acestor soluții la diferite lungimi de undă, λ (cuprinse între 480 și 600 nm) cu un spectrofotometru adecvat (Pulfrich, Specol etc.), utilizând cuve cu aceeași grosime (1 cm), temperatura fiind cea a mediului ambiant. Ca referință pentru soluțiile în CCl_4, la etalonarea aparatului, se utilizează CCl_4 în stare pură.

Datele experimentale se pot centraliza într-un tabel structurat ca cel prezentat mai jos.

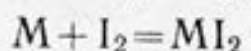
Nr. det.	λ, nm	Soluția 1					Soluția 2	Soluția 3	K_c
		a	*b*	*D*	*D/a·b*	*D/a*	. . .	. . .	
1	480								
2	.								
3	.								
4	.								
5	.								
6	600								

Se reprezintă grafic $D/a \cdot b$ în funcție de D/a pentru fiecare lungime de undă utilizată și din panta dreptelor obținute se calculează valoarea K_c la diversele valori λ. Valoarea medie K_c se determină ca medie numerică a valorilor K_c obținute pentru diverse lungimi de undă.

Constanta de instabilitate a complexului AB, K_{inst}, se va calcula cu ecuația (I.382). Stabilitatea complexului este cu atât mai mare, cu cât valoarea K_{inst} este mai mică.

B.1. SUGESTII PENTRU ALTE LUCRĂRI

a) Se poate studia complexarea iodului (I_2) cu mesitilenă (*M*) în soluție utilizând un solvent inert (CCl_4):

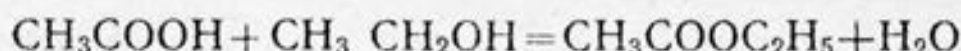


$$M + I_2 = MI_2$$

determinând dependența de concentrație a unei benzi de absorbție în spectrul soluției.

b) Constanta de disociere a roșului de metil se poate obține determinând spectrul de absorbție al roșului de metil în soluții acide și bazice.

c) Determinarea constantei de echilibru pentru reacția:



$$CH_3COOH + CH_3\ CH_2OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

care decurge în soluție apoasă, în prezența HCl drept catalizator, se poate face utilizând metoda chimică de titrare cu NaOH.

C. Echilibrul chimic în sisteme eterogene

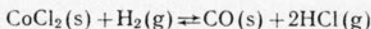
Lucrarea 6

Determinarea constantei de echilibru și a entalpiei de reacție pentru procesul de reducere a $CoCl_2(s)$ cu $H_2(g)$

Se va studia reacția de reducere a $CoCl_2(s)$ cu $H_2(g)$, la $P = 1$ atm și temperaturi cuprinse între 280°C și 380°C, utilizând metoda dinamică de determinare a concentrațiilor la echilibru.

Aspecte teoretice

Reacția de echilibru:



$$CoCl_2(s) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(s) + 2HCl(g)$$

se va caracteriza printr-o constantă de echilibru specifică echilibrului chimic eterogen solid—gaz la presiuni mici (vezi ecuația I.351) și deci va fi exprimată doar prin concentrațiile substanțelor gazoase participante la reacție:

$$K_a \cong K_P = P^2_{HCl}/P_{H_2} = (X^2_{HCl}/X_{H_2})P = (c^2_{HCl}/c_{H_2})\,RT \qquad (1.388)$$

unde: X — fracțiile molare; c — concentrațiile molare; P — presiunea totală a amestecului de gaze aflat la echilibru; T — temperatura de lucru.

Deoarece pentru această reacție variația numărului de moli este egală cu unitatea ($\Sigma\, \nu_i = 1$):

$$K_P = K_X \cdot P = K_c \cdot (RT) \qquad (1.389)$$

iar dacă se lucrează la presiune atmosferică ($P = 1$ atm), rezultă că:

$$K_P = K_X = X^2_{HCl}/X_{H_2} \qquad (1.390)$$

Concentrațiile de echilibru se pot determina prin metoda dinamică, care constă în faptul că substanțele gazoase participante la reacție sunt antrenate (cu un gaz inert ori cu unul dintre gazele participante la reacție) în afara mediului de reacție, unde sunt dozate cantitativ.

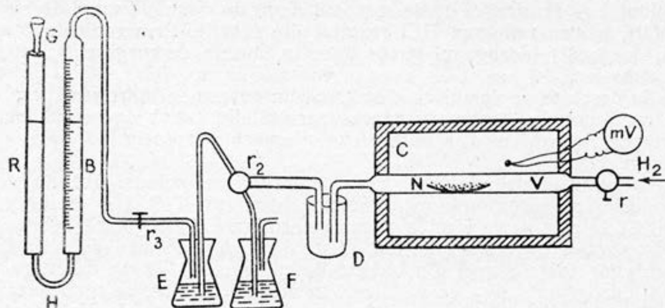


Fig. I.88. Instalaţie pentru studiul reacţiei $CoCl_2(s) + H_2(g)$

Dar aceste valori ale concentraţiilor, obţinute prin metoda dinamică, depind de viteza de antrenare şi pentru a se obţine valorile concentraţiilor de echilibru, necesare calculării constantei de echilibru, se vor extrapola concentraţiile unui component, determinate la diferite viteze de antrenare, la viteza de curgere zero.

Dacă se determină valorile constantei de echilibru la mai multe temperaturi T şi se reprezintă grafic ln K_P în funcţie de $1/T$, conform ecuaţiei (I.336), din panta dreptei obţinute se va calcula valoarea medie a entalpiei standard de reacţie pe domeniul dat de temperatură. În cazul în care se cunosc doar două valori pentru K_P, atunci se poate utiliza ecuaţia (I.337) pentru calculul mărimii ΔH_r^0.

Din valoarea K_P pentru o temperatură dată T se poate calcula $\Delta G_{r,T}^0$. Cunoscând $\Delta G_{r,T}^0$ şi ΔH_r^0, se poate determina ΔS_r^0.

Aparatură şi mod de lucru

Reacţia are loc în vasul V, plasat în cuptorul C (figura I.88). In nacela N se află $CoCl_2$ solidă, care a fost deshidratată prin menţinerea sa în etuvă la 130°C. Hidrogenul se introduce prin orificiul r_1 de la o butelie de hidrogen, cu reductor de presiune adecvat, sau de la un aparat Kipp. În acest ultim caz se iau precauţii pentru reţinerea HCl antrenat (prin utilizarea unui vas spălător ce conţine soluţie de NaOH), a urmelor de oxigen (prin utilizarea unui tub de sticlă în care se găseşte o sită de cupru adusă la incandescenţă), a urmelor de apă (prin utilizarea unui tub umplut cu $CaCl_2$). Cuptorul electric C este încălzit electric controlat şi este prevăzut cu un termoelement legat la un milivoltmetru. Gazele ce ies din tubul de reacţie V, după traversarea vasului tampon D, trec prin

robinetul r_2 (cu trei căi), fie în vasul *E*, fie în vasul *F*, umplute cu NaOH, pentru reţinerea HCl rezultat din reacţie. Prin robinetul r_3 (cu două căi) hidrogenul gazos trece în biureta de curgere *B*, sau în atmosferă.

Se deschide robinetul r_1 şi se trece un curent de hidrogen, timp de cinci minute, pentru evacuarea aerului din tubul de reacţie şi evitarea, în acest mod, a formării unui amestec exploziv hidrogen—oxigen.

Circuitul electric de încălzire a cuptorului se închide, fixându-se condiţiile ce corespund unei anumite temperaturi *T* (de exemplu 280°C) la care se va efectua prima determinare. Se reglează debitul hidrogenului la cca 10 ml/min, ceea ce corespunde unei denivelări corespunzătoare a apei din biureta de culegere *B*. Viteza de curgere a hidrogenului v_{H_2}, se stabileşte în modul următor: se realizează legătura cu fiola *E* (care conţine soluţie concentrată de NaOH şi fenolftaleină) pentru a reţine HCl format în reacţie, astfel încât în biureta de culegere a gazului B va trece numai hidrogenul. Nivelul apei din biureta *B* se aduce la diviziunea zero, cu ajutorul pâlniei *G*, ataşată la un tub flexibil *H*. Se închide apoi comunicaţia cu atmosfera, realizată prin robinetul r_3, şi se cronometrează timpul τ_{H_2}, în care se formează un volum anume (de exemplu 15 ml) de H_2 prin dezlocuirea apei aflate în biuretă. Presiunea se menţine constantă, la valoarea presiunii atmosferice, cu o pâlnie de nivel prin care se egalează permanent nivelul apei din biuretă cu cel din ramura *R*.

Se vor efectua două experienţe similare pentru determinarea vitezei de curgere a hidrogenului, valoarea notată fiind media celor două determinări.

Pentru determinarea vitezei de curgere a HCl, v_{HCl} se deschide robinetul r_2 astfel încât hidrogenul să se evacueze în atmosferă şi se stabileşte comunicaţia gazelor de reacţie cu vasul *F*, ce conţine o soluţie de NaOH de concentraţie strict cunoscută (de exemplu 25 ml soluţie NaOH n/40) şi în care se va reţine HCl rezultat din reacţie; hidrogenul se evacuează printr-un tub ce trece prin dopul vasului *F* şi care face legătura cu atmosfera. Măsurând timpul în care se va culege o anumită cantitate de HCl, τ_{HCl}, se va calcula viteza v_{HCl}, cantitatea de HCl reţinută în vas fiind obţinută prin titrare cu NaOH. Şi în acest caz se fac, cel puţin, două determinări, viteza de curgere a HCl obţinându-se ca o valoare medie.

La aceeaşi temperatură T_1 se repetă operaţiile de mai sus, stabilind alte viteze de curgere a hidrogenului de la robinetul r_1 (cca cinci viteze), pentru a putea extrapola apoi valorile concentraţiilor la viteză nulă. Temperatura cuptorului se ridică la o temperatură T_2, mai mare decât T_1 cu cca 20°C, prin reglarea corespunzătoare a parametrilor circuitului de încălzire electrică şi se repetă determinările, utilizând aceeaşi metodică de lucru ca la temperatura T_1. Se fac determinări similare la alte temperaturi T_2, T_3, ... până la atingerea valorii de 380°C. După ultima determinare se întrerupe curentul electric, lăsând cuptorul să se răcească sub un debit

mic de hidrogen, apoi se închide comunicarea tubului de reacție cu atmosfera.

Se citesc temperatura camerei t, °C, și presiunea atmosferică P și se ia din tabele presiunea de vapori a apei la această temperatură; suma dintre presiunea de vapori a apei și presiunea hidrogenului cules egalează valoarea presiunii atmosferice.

Calcule și interpretarea rezultatelor

Pentru calcularea constantei de echilibru la temperatura de reacție sunt necesare concentrațiile HCl și H_2 la echilibru, la această temperatură. Pentru aceasta se vor calcula mai întâi concentrațiile la diverse viteze de curgere a gazelor și apoi se vor extrapola valorile la viteză nulă, corespunzătoare stării de echilibru. Fracțiile molare ale H_2 și HCl în stare de gaz, la o viteză dată de curgere a gazelor, vor fi:

$$X_{H_2}=v_{H_2}/(v_{H_2}+v_{HCl}) \text{ și } X_{HCl}=v_{HCl}/(v_{HCl}+v_{H_2}) \qquad (I.391)$$

unde prin v s-au notat vitezele de curgere.

Viteza de curgere a hidrogenului se poate afla din volumul de hidrogen V_{H_2} cules în biuretă în timpul τ_{H_2} (corectat pentru presiunea atmosferică P și temperatura ambiantă t) și timpul τ_{H_2} necesar pentru culegerea acestui volum.

$$v_{H_2}=V_{H_2}(P-P_{H_2O})/\tau_{H_2}\cdot P \qquad (I.392)$$

unde P_{H_2O} este presiunea de vapori a apei la temperatura ambiantă t. Viteza de curgere a HCl la temperatura t și presiunea P se va calcula pe baza numărului de moli de HCl cules în vasul ce conține o anumită cantitate (riguros măsurată) de NaOH de concentrație cunoscută. Astfel, dacă n_{HCl} reprezintă numărul de moli de HCl rezultat din reacție și cules în vasul cu soluție de NaOH, la o anumită viteză de antrenare, atunci volumul de HCl se va calcula din legea gazelor perfecte:

$$V_{HCl}=n_{HCl}\cdot RT/P \qquad (I.393)$$

unde: P este presiunea atmosferică; T — temperatura ambiantă, K. Viteza de curgere a HCl se va obține acum cunoscând și timpul de culegere a HCl:

$$v_{HCl}=V_{HCl}/\tau_{HCl} \qquad (I.394)$$

Se pot determina deci valorile fracțiilor molare ale celor două gaze în amestec, la diverse viteze de curgere a gazelor. Din extrapolarea curbelor obținute în coordonatele fracție molară—viteză totală de antrenare, pentru viteză nulă, se vor obține tocmai valorile caracteristice echilibrului (figura I.89). Valoarea constantei de echilibru, la temperatura de reacție T_1, se va calcula, conform ecuației sale de definiție (I.390), utilizând fracțiile molare obținute pentru viteza de antrenare zero.

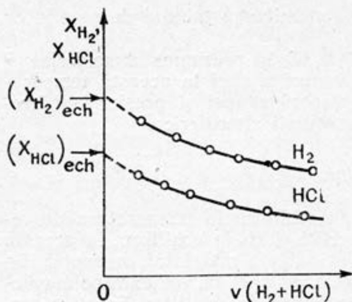


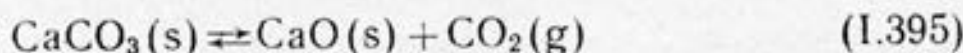
Fig. I.89. Determinarea concentrației de echilibru

Cunoscând valoarea K_P la temperatura T_1, se calculează ΔG^0_r la această temperatură. Se procedează în mod similar pentru determinarea constantei de echilibru și a energiei Gibbs de reacție la celelalte temperaturi (T_2, T_3, ...) și se reprezintă grafic ln K_P în funcție de $1/T$. Din panta dreptei obținute se calculează valoarea medie a efectului termic standard ΔH^0_r. Din $\Delta G^0_{r,T}$ și ΔH^r_0 se calculează ΔS^0_r.

Notă: Dacă în reprezentarea ln K_P— $1/T$ nu se obține o dreaptă, ci o curbă, atunci se poate calcula entalpia standard de reacție, la o temperatură dată T, ducând tangenta la curbă la această valoare a temperaturii $\Delta H^0_{r,T}$; din valorile $\Delta G^0_{r,T}$ și $\Delta H^r_{0,T}$ se poate calcula apoi mărimea entropiei standard de reacție $\Delta S^0_{r,T}$, la temperatura T.

C.1. SUGESTII PENTRU ALTE LUCRĂRI

Se poate studia reacția de echilibru în mediu eterogen solid/gaz corespunzătoare descompunerii termice a $CaCO_3(s)$:



$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g) \quad (I.395)$$

cu deosebită importanță pentru optimizarea bilanțului termic la fabricarea varului și cimentului. In acest caz:

$$K_a = K_P = P_{CO_2} \quad (I.396)$$

adică experimentul se reduce la măsurarea presiunii de disociere a $CaCO_3(s)$, prin utilizarea unui manometru cu mercur.

BIBLIOGRAFIE

1. *Murgulescu I. G., Vâlcu R.* Intoducere în chimie fizică. Termodinamică chimică. Vol. III. Bucureşti, 1982.

2. *Shoemaker David P, Garland Carl W.* Experiments in Phisical Chemistry. New-York, 1967.

3. Technique of organic Chemistry. /Editor Arnold Weissberger. New-York, 1959. Vol. 1. Partea I. P. 523—655.

4. *Garn Paul D.* Thermoanalytical Methods of Investigation. New-York; London, 1965.

5. *Wilson J. W; Newcombe R. J, Denaro A. R. Rickett R. M. W.* Experiments in Physical Chemistry. Ed. 2. New-York, 1968.

6. *Daniels Farrington, Mathews Joseph Howard, Williams John Warren, Bender Paul, Alberty A. Robert.* Ed. a 6-a. New-York; Toronto; London, 1962.

7. *Vâlcu R.* şi colab. Lucrări practice de termodinamică chimică. Multiplicat Universitatea Bucureşti, 1972.

8. *Vasile C., Călugăru Elena, Stoleriu A., Sabliovschi Mihaela, Mihai El.* Comportarea termică a polimerilor. Bucureşti, 1980.

9. *Ionescu Gh., Aelenei Nicolae, Tarhon Ana, Mihai Elena.* Lucrări practice de chimie fizică. Multiplicat Institutul Politehnic Iaşi, 1978.

10. *Beldie Camelia, Onu Ana.* Lucrări practice de termodinamică chimică. Multiplicat Institutul Politehnic Iaşi, 1976.

11. *Beldie Camelia, Ionescu Gh., Onu Ana.* Chimie fizică (I). Multiplicat Institutul Politehnic Iaşi, 1987.

12. *Atkins P. W.* Physical Chemistry. Ed. a 4-a. Oxford, 1990.

13. Praktikum po fiziceskoi himii /Pod red. *N. K. Vorobiova*, M., 1975.

14. *Lupu Liliana, Grigorescu Fl., Lupu Ligia.* Analiza instrumentală în metalurgie şi construcţii de maşini. Bucureşti, 1986.

15. *Todor Dumitru N.* Analiza termică a mineralelor. Bucureşti, 1972.

16.Praktikum po fiziceskoi himii /Pod red. I.V. Kudreaşova M., 1986.

17. *Onu Ana, Beldie Camelia.* Termodinamica chimică. Aplicaţii numerice. Iaşi, 1987.

Secțiunea II

CINETICĂ CHIMICĂ ȘI CATALIZĂ

Capitolul II.1

NOȚIUNI TEORETICE

Obiectul de studiu al cineticii chimice îl constituie reacțiile chimice. Cinetica este o parte componentă a chimiei fizice, care e consacrată studierii desfășurării în timp a reacțiilor chimice după un anumit mecanism.

Obiectivele principale ale cineticii chimice sunt următoarele:

1. Studierea legităților de desfășurare a reacției chimice în funcție de condițiile experimentale (concentrația reactanților, temperatură etc.) și stabilirea ecuației matematice care redă această dependență.

2. Stabilirea mecanismelor de reacție (detectarea și studierea compușilor intermediari, evidențierea etapelor elementare, care au loc în sistemul cercetat și stabilirea ordinii în care ele se realizează).

3. Determinarea constantelor de viteză ale reacțiilor (etapelor) elementare (reacțiilor simple).

4. Studierea și stabilirea legăturii dintre structura substanțelor și capacitatea de a reacționa.

Catalizei (omogene, eterogene și enzimatice), care de obicei accelerează viteza de reacție, îi aparține un rol important în obținerea substanțelor chimice cu valoare practică, economică, în existența materiei vii. Toate problemele catalizei (inclusiv problema alegerii catalizatorilor) se reduc la problemele fundamentale ale cineticii chimice, adică la stabilirea reacțiilor chimice elementare care stau la baza unui proces global și găsirea legii desfășurării în timp a acesteia. Prin aceasta se explică că cataliza se studiază împreună cu cinetica chimică (se consideră că cinetica chimică include ca un caz particular cataliza).

II.1.1. Viteza de reacţie

Studiul cinetic include măsurarea (înregistrarea) schimbului în timp a concentraţiei (sau a proprietăţii fizice corespunzătoare) a unui reactant sau produs de reacţie prin folosirea de diferite metode chimice sau fizico-chimice (titrimetrică, spectrofotometrică, volumetrică, conductometrică ş. m. a.). Rezultatele experimentale se prezintă grafic în formă de **curbe cinetice** de transformare a substanţelor iniţiale sau de obţinere a produşilor. Deci curba cinetică este graficul care oglindeşte schimbul concentraţiei reactanţilor sau produşilor în timp. De obicei, curba cinetică se prezintă în coordonatele: concentraţie (sau a proprietăţii fizice corespunzătoare) — timp.

În baza rezultatelor experimentale, prezentate, de regulă, sub formă de curbă cinetică, se determină viteza de reacţie.

Prin viteza de reacţie se înţelege modificarea cantităţii de substanţă (a oricărui reactant sau produs) în unitatea de timp, în unitatea de volum (în sisteme chimice omogene: soluţii lichide şi gazoase) sau pe unitatea de suprafaţă (sau unitatea de masă) în unitatea de timp (pentru sisteme eterogene). Deci pentru un sistem chimic omogen:

$$\bar{v} = \pm \frac{1}{V} \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} \qquad (II.1^*)$$

unde: n_2 şi n_1 — numărul de moli de substanţă (reactant sau produs) către timpul t_2 şi, corespunzător, t_1; V — volumul amestecului de reacţie. Sau:

$$\bar{v} = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} \qquad (II.2)$$

Când volumul de reacţie este constant, pentru un sistem închis (nu are loc schimb de masă cu exteriorul):

$$\bar{v} = \pm \frac{d}{dt}\left(\frac{n}{V}\right) = \pm \frac{dC}{dt} \qquad (II.3)$$

sau

$$\bar{v} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \qquad (II.4)$$

unde C reprezintă concentraţia substanţei (reactantului sau produ-

---

* Deoarece valoarea numerică a vitezei de reacţie, de obicei, se schimbă în timpul reacţiei (fiindcă se schimbă concentraţiile reactanţilor şi produşilor în timp), expresia (II.1)* redă viteza medie de reacţie v în intervalul de timp t_2—t_1. Semnul minus se introduce când viteza de reacţie se determină pe baza descreşterii cantităţii unuia din reactanţi, deoarece diferenţa n_2—n_1 în acest caz este o valoare negativă, iar viteza de racţie totdeauna este o mărime pozitivă.

sului de reacţie). Expresia (II.3), când dt este valoare destul de mică (dt→0), redă viteza reală de reacţie în momentul considerat.

$$v = \pm \left(\frac{dC}{dt} \right)_V \qquad (II.5)$$

Din (II.3)—(II.5) rezultă dimensiunile vitezei de reacţie [concentraţie]. $[timp]^{-1}$ (de obicei mol/l·s). Pentru un sistem închis eterogen

$$v = \pm \frac{1}{S} \frac{dn}{dt} \qquad (II.6)$$

unde S este suprafaţa de contact a reactanţilor sau

$$v = \pm \frac{1}{G} \frac{dn}{dt} \qquad (II.7)$$

unde G este masa unuia din reactanţi.

Viteza de reacţie poate fi evaluată prin metode chimice şi fizico-chimice. Metoda chimică este bazată pe determinarea cantităţii de substanţă transformată prin titrare directă sau inversă, iar pentru calculul vitezei se aplică relaţia (II.4), figura II.1.

La întrebuinţarea metodelor fizico-chimice, viteza se determină ca rezultat al măsurărilor schimbului în timp a:

1. densităţii optice. În acest caz se determină schimbul densităţii optice a soluţiei (cauzat la transformarea unui reactant sau produs) la o anumită lungime de undă (de obicei egală cu λ_{max} a substanţei care se analizează), iar viteza de reacţie:

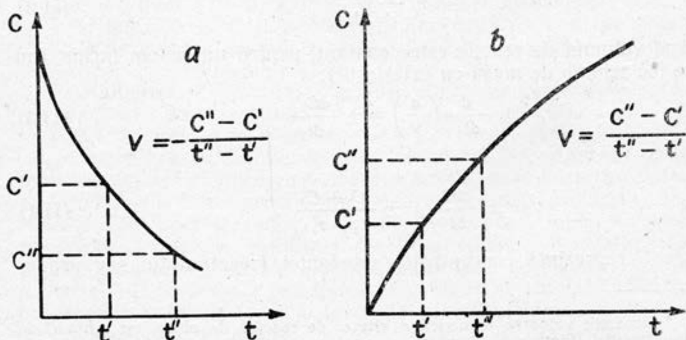


Fig. II.1. Determinarea grafică a vitezei medii de reacţie în baza curbei cinetice care reprezintă: *a* — descreşterea concentraţiei unuia din reactanţi; *b* — creşterea concentraţiei unuia din produşi

$$v = \pm \frac{\Delta D}{\Delta t \cdot \varepsilon \cdot l} \ (\text{mol/l} \cdot \text{s}) \qquad (\text{II.8})$$

unde: ΔD — schimbul densității optice în intervalul de timp Δt, s; ε — coeficientul de extincție, l/mol·cm; l — grosimea stratului, cm.

2. volumului de gaz când în urma reacției se elimină o substanță gazoasă:

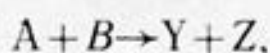
$$v = \frac{\Delta V}{\Delta\, t K V_r} \ (\text{mol/l} \cdot \text{s}) \qquad (\text{II.9})$$

unde: ΔV — volumul de gaz, cm^3, care se elimină în timpul reacției în intervalul de timp Δt, s; K — coeficientul egal cu 24,5 (se introduce pentru exprimarea volumului de gaz eliminat la condiții normale); V_r — volumul amestecului de reacție (cm^3).

Viteza de reacție se determină de asemenea prin măsurarea presiunii, electroconductibilității, unghiului de rotație al planului de polarizare (vezi tabelul II.1) etc.

II.1.2. Legea acțiunii maselor

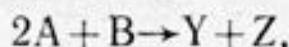
La reacțiile simple, viteza de reacție este direct proporțională cu produsul concentrațiilor reactanților. Această dependență, care exprimă legătura dintre viteza de reacție și concentrația reactanților, oglindește legea acțiunii maselor (legea fundamentală din cinetica chimică). De exemplu, pentru reacția:



$$A + B \rightarrow Y + Z,$$

$$v = k\, C_A\, C_B$$

In cazul când la reacție iau parte diferite cantități de substanță:



$$2A + B \rightarrow Y + Z,$$

$$v = k\, C_A\, C_A\, C_B = k\, C_A^2 C_B$$

In forma generală pentru reacții simple (în cazul când ceilalți parametri, care influențează viteza: temperatura, mediul etc., sunt constanți) legea acțiunii maselor se reprezintă prin următoarea expresie:

$$v = k \prod_{i=1}^{m} C_i^{\nu_i} \qquad (\text{II.10})$$

unde: m — numărul total al reactanților; ν_i — coeficientul stoechiometric corespunzător.

Coeficientul de proporționalitate k se numește constantă de vi-

teză sau viteză specifică (deoarece $k=v$, când produsul concentrațiilor este egal cu unitatea).

La **reacțiile complexe** (de asemenea pentru cazul celorlalți parametri constanți):

$$v=k\prod_{i=1}^{m} C_i^{n_i} \qquad \text{(II.11)}$$

Această expresie diferă de (II.10), deoarece valorile n_i, de obicei, nu coincid cu coeficienții stoechiometrici ν_i. Mărimea n_i (pentru reacțiile simple ν_i) poartă denumirea de ordin parțial de reacție și poate căpăta diferite valori (pozitive, negative, întregi sau fracționare). Ecuațiile (II.10) și (II.11), care redau dependența vitezei de reacție de concentrația reactanților, se mai numesc ecuații cinetice ale procesului chimic.

II.1.3. Ordinul de reacție și molecularitatea

Din (II.10), (II.11) rezultă că puterea la care intervine concentrația reactantului în expresia ce exprimă legea acțiunii maselor (legea vitezei sau ecuația cinetică a procesului chimic) se numește ordin parțial de reacție în raport cu substanța dată. Suma tuturor ordinelor parțiale din ecuațiile (II.11), (II.10) reprezintă ordinul global de reacție — n (cu sens empiric):

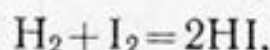
$$n=\Sigma\ n_i \qquad \text{(II.12)}$$

sau

$$n=\Sigma\ \nu_i \qquad \text{(II.13)}$$

(pentru reacții simple).

De exemplu, pentru reacția de formare a acidului iodhidric din elemente (reacție simplă)



$$H_2+I_2=2HI,$$

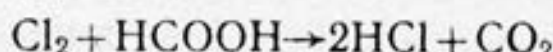
$$v=k\ C_{H_2}C_{I_2}$$

sau

$$v=k\ [H_2][I_2]$$

Ordinul parțial de reacție în raport cu $[H_2]$, cât și cu $[I_2]$ este unu. Deci $n=1+1=2$ (ordinul global este doi).

Pentru reacții complexe ecuația cinetică a procesului chimic poate fi asemănătoare cu (II.11), iar uneori este o expresie mai complicată. De exemplu, reacția Cl_2 cu acidul formic



$$Cl_2+HCOOH\rightarrow 2HCl+CO_2$$

este o reacție complexă (decurge ca o reacție în lanț), însă viteza de reacție se supune legii:

$$v = k\,[Cl_2].[HCOOH]$$

(ecuația se aseamănă cu (II.11)).

In cazul interacțiunii Br_2 cu H_2 (la formarea acidului bromhidric la 573 K), care este, de asemenea, o reacție complexă,

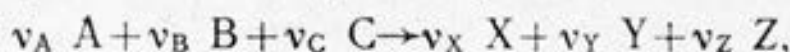
$$v = k\,\frac{[H_2]\,[Br_2]^{3/2}}{[Br_2] + k'[HBr]}$$

(deosebirea de (II.11) este evidentă).

Ecuația cinetică a procesului chimic se stabilește pe cale experimentală ca rezultat al studiului dependenței vitezei de reacție de concentrația fiecărui reactant și determinării ordinului parțial corespunzător.

Deci pentru stabilirea ordinului global de reacție este necesar a determina mai întâi ordinele parțiale de reacție.

De exemplu, când la reacție iau parte trei substanțe:



$$\nu_A\,A + \nu_B\,B + \nu_C\,C \rightarrow \nu_X\,X + \nu_Y\,Y + \nu_Z\,Z,$$

$$v = k\,C_A^{n_A}\,C_B^{n_B}\,C_C^{n_C} \qquad (II.14)$$

Pentru determinarea ordinului de reacție poate fi aplicată **metoda de izolare a lui Ostwald.** Reacția se efectuează inițial în prezența unui exces mare de substanțe B și C. In așa caz:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = k'\,C_A^{n_A} \qquad (II.15)$$

unde $k' = k\,C_B^{n_B}\,C_C^{n_C}$

sau

$$\lg v = \lg k' + n_A \lg C_X \qquad (II.16)$$

Deci studiind dependența vitezei de reacție de concentrația substanței A prin metoda grafică ($\lg v = f(\lg C_A)$, figura II.2), se determină ordinul parțial de reacție n_X ($n_A = \mathrm{tg}\,\alpha$). Tot așa, folosind exces de substanțe A și C (sau A și B), se determină n_B (n_C). Astfel se stabilește ordinul global de reacție — $n = n_A + n_B + n_C$.

Să analizăm mai detaliat metoda de determinare a ordinului parțial de reacție, bazată pe folosirea ecuației cinetice a procesului chimic **(metoda lui van't Hoff).** Viteza de reacție pentru două concentrații inițiale diferite de substanță A va fi:

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_I = k\,C_{A_1}^{n_A} \qquad (II.17)$$

și

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{II} = k\,C_{A_2}^{n_A} \qquad (II.18)$$

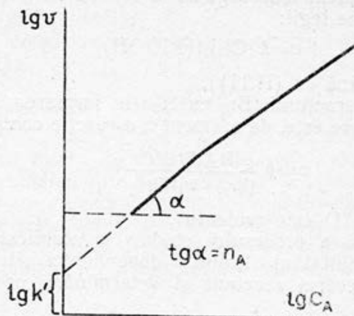


Fig. II.2. Reprezentarea grafică a ecuației (II.16)

Luând raportul relației (II.17) către (II.18), după logaritmare, se obține ecuația cu ajutorul căreia se determină ordinul parțial de reacție

$$n_A = \frac{\lg\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_I - \lg\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_{II}}{\lg C_{A_1} - \lg C_{A_2}} \qquad (II.19)$$

sau

$$n_A = \frac{\lg\left(\frac{\Delta C_A}{\Delta t}\right)_I - \lg\left(\frac{\Delta C_A}{\Delta t}\right)_{II}}{\lg C_{A_1} - \lg C_{A_2}} \qquad (II.20)$$

Variantele grafice ale metodei lui van't Hoff sunt bazate pe folosirea ecuației $v = kC^n$ în formă logaritmică:

$$\lg v = \lg k + n \lg C \qquad (II.21)$$

Mai întâi se determină viteza de reacție, folosind diferite concentrații inițiale de substanță, figura II.3, *a* (sau diferite intervale de timp, figura II.3, *b*), iar apoi din graficul

$$\lg v = f\ (\lg C)$$

se determină ordinul de reacție ($n = \text{tg}\ \alpha$).

Când în reacție iau parte mai multe substanțe, se folosește metoda de izolare a lui Ostwald.

Alte metode de determinare a ordinului de reacție sunt prezentate mai jos (vezi pag. 290).

Molecularitatea reacției oglindește numărul de molecule care iau parte simultan în reacție.

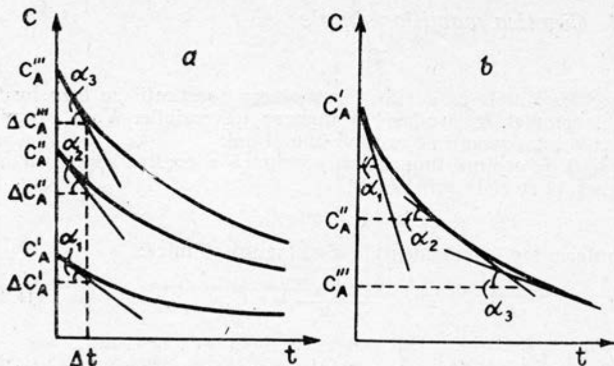


Fig. II.3. Determinarea grafică a vitezei de reacție utilizând diferite concentrații inițiale de reactant (*a*) sau diferite intervale de timp (*b*) pentru aceeași concentrație a reactantului

Molecularitatea (pentru reacții simple) reprezintă numărul moleculelor care iau parte la reacție în concordanță cu ecuația stoechiometrică.

Se deosebesc reacții monomoleculare, bimoleculare și trimoleculare.

Reacțiile chimice se numesc:

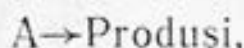
monomoleculare	când actul chimic elementar al reacției include transformarea unei molecule;
bimoleculare	când interacționează simultan două specii de molecule sau două molecule identice;
trimoleculare	când interacționează simultan trei molecule identice sau diferite.

De menționat că molecularitatea redă mecanismul reacției chimice elementare, iar ordinul de reacție reflectă dependența formal cinetică a vitezei de reacție de concentrația reactanților (pentru ceilalți parametri constanți). Molecularitatea reacției coincide cu ordinul de reacție numai la reacții simple. Pentru caracteristica reacțiilor complexe se folosește noțiunea de ordin de reacție, care, spre deosebire de molecularitate, poate fi determinat din date experimentale.

II.1.4. Cinetica reacţiilor simple

Reacţiile simple la desfăşurarea cărora reactanţii se transformă, practic, complet în produşi se numesc ireversibile. Vom examina cinetica acestor reacţii de ordinul unu şi doi.

Reacţii de ordinul unu. Ecuaţia chimică a acestor reacţii în formă generală se redă prin schema



$$A \rightarrow \text{Produşi},$$

dar conform legii fundamentale din cinetica chimică:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = k\ C_A \tag{II.22}$$

sau

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k\ [A] \tag{II.23}$$

Să notăm cu a concentraţia iniţială C_A^0 a reactantului, iar cu x cantitatea transformată în timpul t. Atunci la timpul t concentraţia substanţei nereacţionate va fi:

$$C_A = [A] = a - x \tag{II.24}$$

Introducând (II.24) în ecuaţia (II.22), se obţine:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k\ (a-x) \tag{II.25}$$

sau

$$\frac{dx}{dt} = k\ (a-x) \tag{II.26}$$

La integrarea ecuaţiei (II.26) se obţine:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \tag{II.27}$$

sau

$$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \tag{II.28}$$

Din (II.27) se deduc ecuaţiile pentru determinarea concentraţiei substanţei nereacţionate:

$$a - x = ae^{-kt} \tag{II.29}$$

şi cantităţi de substanţă transformată:

$$x = a\ (1 - e^{-kt}) \tag{II.30}$$

Reprezentarea grafică a schimbului acestor valori în timp (figura II.4) demonstrează existenţa unui punct de intersecţie. Deci, la timpul τ,

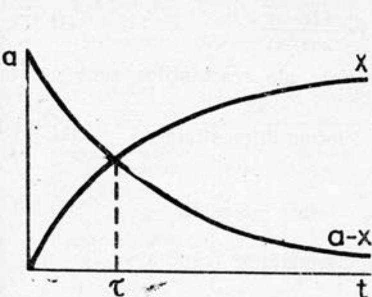


Fig. II.4. Dependența concentrației reactantului (substanței nereacționate $a-x$) și produsului de reacție x de timp pentru reacțiile ireversibile de ordinul unu

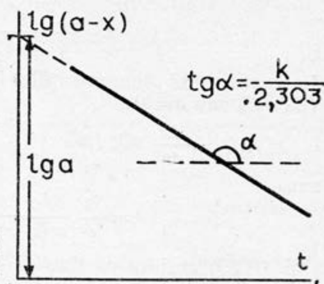


Fig. II.5. Dependența lg $(a-x)$ de timp la o reacție de ordinul unu

$$a-x=x \tag{II.31}$$

sau

$$x=\frac{a}{2} \tag{II.32}$$

Concentrația substanței inițiale se reduce la jumătate. Valoarea τ redă timpul de înjumătățire.

Din (II.31) rezultă:

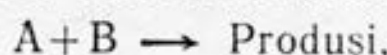
$$ae^{-kt}=a\ (1-e^{-kt}) \tag{II.33}$$

și, respectiv:

$$\tau=\frac{\ln 2}{k}=\frac{0{,}69}{k} \tag{II.34}$$

Deci timpul de înjumătățire la reacțiile de ordinul unu nu este influențat de concentrația reactantului.

Reacții de ordinul doi. Considerând schema de reacție



$$A+B \longrightarrow \text{Produși},$$

și însemnând cu a și b concentrațiile inițiale ale reactanților, iar cu x cea transformată până la timpul t (aceeași pentru ambii reactanți), viteza de reacție (în formă diferențială) poate fi exprimată prin ecuația:

$$v=-\frac{d(a-x)}{dt}=k\ (a-x)\cdot(b-x) \tag{II.35}$$

sau

$$\frac{dx}{dt}=k\ (a-x)\ (b-x) \tag{II.36}$$

Expresia integrală corespunzătoare va fi:

$$k=\frac{1}{t}\frac{1}{a-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \qquad (II.37)$$

În cazul când concentrațiile inițiale ale reactanților sunt egale ($C_A=C_B$ sau $a=b$):

$$\frac{dx}{dt}=k(a-x)^2 \quad \text{forma diferențială} \qquad (II.38)$$

sau

$$k=\frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)} \quad \text{forma integrală} \qquad (II.39)$$

Din (II.39) rezultă că timpul de înjumătățire (când $x=a/2$):

$$\tau=\frac{1}{ka}$$

Timpul de înjumătățire la reacțiile de ordinul doi se află în raport invers cu concentrația reactantului.

Din ecuațiile (II.27), (II.37), (II.39) rezultă că pentru stabilirea constantelor de viteză la reacțiile de ordinele doi și unu este necesar a cunoaște concentrațiile inițiale ale reactanților și valoarea lui x la diferite intervale de timp, care se determină experimental.

Pe cale grafică constanta de viteză la reacții de ordinul unu poate fi determinată utilizând ecuația (II.28) sub forma:

$$\lg(a-x)=\lg a-\frac{k}{2{,}303}t \qquad (II.40)$$

(vezi figura II.5).

În același fel se determină constanta de viteză, când concentrația este reprezentată prin diverși parametri proporționali ei, care se măsoară la desfășurarea reacției corespunzătoare (tabelul II.1).

În cazul reacțiilor de ordinul doi la determinarea valorii constantei de viteză prin metoda grafică se utilizează ecuația:

$$\lg\frac{a-x}{b-x}=\lg\frac{a}{b}+0{,}434\,(a-b)\,kt \qquad (II.41)$$

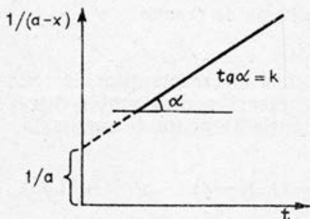


Fig. II.6. Dependența $1/(a-x)$ de timp la o reacție de ordinul doi (când $a=b$)

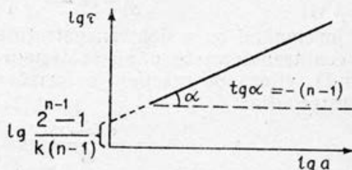


Fig. II.7. Determinarea grafică a ordinului de reacție în baza dependenței logaritmice a timpului de înjumătățire de lg a (vezi ecuația (II.44))

Tabelul II.1. Ecuaţii pentru determinarea constantei de viteză la diferite reacţii de ordinul unu.

Nr.	Mărimea care se măsoară	k	t	Exemple când se folosesc asemenea expresii
1	Unghiul de rotaţie al planului de polarizare	$\frac{2,303}{t}\lg\frac{\alpha_0-\alpha_\infty}{\alpha_t-\alpha_\infty}$	$\frac{2,303}{k}\lg(\alpha_0-\alpha_\infty)-\frac{2,303}{k}\lg(\alpha_t-\alpha_0)$	1. Inversia zahărului 2. Mutarotaţia glucozei
2	Electroconductibilitatea	$\frac{2,303}{t}\lg\frac{\varkappa_\infty-\varkappa_0}{\varkappa_\infty-\varkappa_t}$	$\frac{2,303}{k}\lg(\varkappa_\infty-\varkappa_0)-\frac{2,303}{k}\lg(\varkappa_\infty-\varkappa_t)$	1. Descompunerea ureei 2. Hidratarea anhidridei acetice
		sau $\frac{2,303}{t}\lg\frac{\frac{1}{R_\infty}-\frac{1}{R_0}}{\frac{1}{R_\infty}-\frac{1}{R_t}}$	$\frac{2,303}{k}\lg\left(\frac{1}{R_\infty}-\frac{1}{R_0}\right)-\frac{2,303}{k}\lg\times\left(\frac{1}{R_\infty}-\frac{1}{R_t}\right)$	
3	Volumul	$\frac{2,303}{t}\lg\frac{V_\infty}{V_\infty-V_t}$	$\frac{2,303}{k}\lg V_\infty-\frac{2,303}{k}\lg(V_\infty-V_t)$	Descompunerea catalitică eterogenă a peroxidului de hidrogen
4	Densitatea optică	$\frac{2,303}{t}\lg\frac{A_\infty-A_0}{A_\infty-A_t}$	$\frac{2,303}{k}\lg(A_\infty-A_0)-\frac{2,303}{k}\lg(A_\infty-A_t)$	Hidratarea ionilor de cobalt complexaţi 1. Descompunerea: a) $Mn(C_2O_4)_3^{3-}$
		$\frac{2,303}{t}\lg\frac{A_0}{A_t}$	$\frac{2,303}{k}\lg A_0-\frac{2,303}{k}\lg A_t$	b) murexidului în mediu acid 2. Reacţia ionilor OH^- cu verde de malahit
5	Presiunea	$\frac{2,303}{t}\lg\frac{P_\infty-P_0}{P_\infty-P_t}$	$\frac{2,303}{k}\lg(P_\infty-P_0)-\frac{2,303}{k}\lg(P_\infty-P_t)$	Descompunerea: a) acetonei b) vaporilor de eter etilic

Indexul 0 indică valoarea iniţială a mărimii corespunzătoare, t, la momentul t, ∞ după terminarea reacţiei.

sau când $a=b$

$$\frac{1}{a-x}=\frac{1}{a}+kt \qquad (II.42)$$

(vezi figura II.6)

Măsura constantelor de viteză este indicată în tabelul II.2.

Expresiile timpului de înjumătăţire (tabelul II.2) pot fi utilizate la determinarea ordinului de reacţie. De exemplu, din

$$\tau=\frac{1}{k(n-1)}\,\frac{2^{n-1}-1}{a^{(n-1)}} \qquad (II.43)$$

sub forma:

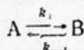
$$\lg \tau=\lg \frac{2^{n-1}-1}{k(n-1)}-(n-1)\lg a \qquad (II.44)$$

se determină ordinul reacţiei pe cale grafică (figura II.7). În acest caz $n=-\mathrm{tg}\,\alpha+1$.

II.1.5. Cinetica reacţiilor complexe

Se consideră reacţii complexe transformările chimice care decurg prin mai multe (minimum două) reacţii elementare cu participarea aceloraşi reactanţi, produşi sau produşi intermediari.

Reacţii opuse. Opuse (reversibile) se consideră reacţiile în care transformările se pot desfăşura în ambele sensuri. Schematic astfel de reacţii (de ordinul unu în ambele sensuri) pot fi reprezentate astfel:



$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

Ecuaţia vitezei globale în formă diferenţială este redată de ecuaţia:

$$\frac{dx}{dt}=k_1(a-x)-k_{-1}(b+x) \qquad (II.45)$$

sau

$$\frac{dx}{dt}=(k_1+k_{-1})(L-x) \qquad (II.46)$$

unde

$$L=\frac{k_1a-k_{-1}b}{k_1+k_{-1}}$$

După separarea variabilelor şi integrare, din (II.46) se obţine:

Ecuații cinetice corespunzătoare diferitelor ordine de reacție, expresia timpului de înjumătățire și dimensiunile constantelor

Tabelul 11.2.

Ordinul de reacție	Ecuația cinetică*			Expresia timpului de înjumătățire	Dimensiunile constantelor	
	forma diferențială	forma integrală	forma linearizată		forma generală	SI
0	$\frac{dx}{dt}=k_0$	$k_0=\frac{x}{t}$	$a-x=a-k_0t$	$\tau=\frac{a}{2k_0}$	[conc] [timp]$^{-1}$	mol/l·s
	sau	sau	sau	sau		
	$-\frac{dC}{dt}=k_0$	$k_0=\frac{C_0-C}{t}$	$C=C_0-k_0t$	$\tau=\frac{C_0}{2k_0}$		
1	$\frac{dx}{dt}=k_1(a-x)$	$k_1=\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}$	$\ln(a-x)=\ln a-k_1t$	$\tau=\frac{\ln 2}{k_1}$		
	sau	sau	sau	sau		
	$-\frac{dC}{dt}=k_1C$	$k_1=\frac{1}{t}\ln\frac{C_0}{C}$	$\ln C=\ln C_0-k_1t$	$\tau=\frac{2{,}303\lg 2}{k_1}$	[timp]$^{-1}$	s^{-1}
2	$\frac{a=b}{\frac{dx}{dt}}=k_2(a-x)^2$	$k_2=\frac{1}{t}\frac{x}{a(a-x)}$	$\frac{1}{a-x}=\frac{1}{a}+k_2t$	$\tau=\frac{1}{k_2a}$		
	sau	sau	sau	sau		
	$-\frac{dC}{dt}=k_2C^2$	$k_2=\frac{1}{t}\left(\frac{1}{C}-\frac{1}{C_0}\right)$	$\frac{1}{C}=\frac{1}{C_0}+k_2t$	$\tau=\frac{1}{k_2C}$	[conc]$^{-1}$[timp]$^{-1}$	l/mol·s

* Constantele sunt urmate de indici corespunzători ordinului de reacție (astfel de însemnări se întâlnesc în manuale și sunt utilizate pe alocuri și în această carte).

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{k_1 a - k_{-1} b}{k_1 (a-x) - k_{-1} (b+x)} \qquad (II.47)$$

Considerând condițiile de echilibru $\left(\frac{dx}{dt} = 0\right)$, din (II.45) rezultă:

$$K_e = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{b + x_e}{a - x_e} \qquad (II.48)$$

Din suma $k_1 + k_{-1}$ (II.47) și raportul acestor constante (II.48) se obțin expresiile pentru calculul valorilor k_1 și k_{-1}:

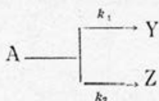
$$k_1 = \frac{K_e}{t(K_e - 1)} \ln \frac{K_e a - b}{K_e (a-x) - (b+x)} \qquad (II.49)$$

și

$$k_{-1} = \frac{1}{t(K_e + 1)} \ln \frac{K_e a - b}{K_e (a-x) - (b+x)} \qquad (II.50)$$

Reacții paralele. Paralele se consideră reacțiile în care o substanță reacționează simultan în mai multe direcții cu formarea mai multor produși.

Schema generală a reacției în cazul cel mai simplu (reacțiile paralele sunt de ordinul unu) poate fi redată astfel:



Viteza globală de reacție (viteza cu care se consumă reactantul A) este dată de expresia:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A \qquad (II.51)$$

sau

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) + k_2 (a-x) = (k_1 + k_2)(a-x) \qquad (II.52)$$

Integrând (II.52), pentru suma constantelor se obține expresia:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \qquad (II.53)$$

Din raportul expresiilor vitezei reacțiilor paralele

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1 (a-x) \qquad (II.54)$$

și

$$\frac{dx_2}{dt} = k_2 (a-x) \qquad (II.55)$$

rezultă:

$$\frac{dx_1}{dx_2} = \frac{k_1}{k_2} \tag{II.56}$$

sau

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{x_2} \tag{II.57}$$

Din (II.53) și (II.57) se obține:

$$k_1 = \frac{x_1}{x} \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \tag{II.58}$$

și

$$k_2 = \frac{x_2}{x} \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \tag{II.59}$$

Deci pentru calcularea constantelor de viteză k_1 și k_2 se utilizează ecuațiile (II.58) și (II.59) după determinarea preliminară în mod experimental a valorilor x_1, x_2 și $x = x_1 + x_2$ în dependență de timp.

Reacții succesive. Succesive (consecutive) se numesc reacțiile la care produșii nu se obțin direct din substanțele inițiale, dar prin formarea a unuia sau a mai multor compuși intermediari.

Cea mai simplă succesiune de reacții, la care participă numai două reacții de ordinul unu, poate fi reprezentată prin schema:



$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \tag{II.60}$$

$t=0$	a	0	0
t	$a-x$	y	z

Variația concentrațiilor substanțelor A, B și C (sub fiecare substanță în (II.60) s-a notat concentrația ei inițială și la timpul t) cu timpul se redă prin expresiile:

$$a - x = a e^{-k_1 t} \tag{II.61}$$

$$y = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{k_2 t}) \tag{II.62}$$

$$z = a\left(1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}\right) \tag{II.63}$$

Curbele $a-x$, y și z, funcții de timp ale unei succesiuni de două reacții de ordinul unu, sunt reprezentate în figura II.8.

Din (II.62), deoarece în poziția de maxim (când $t = t_{max}$, figura II.8) $\frac{dy_{max}}{dt} = 0$, se obține:

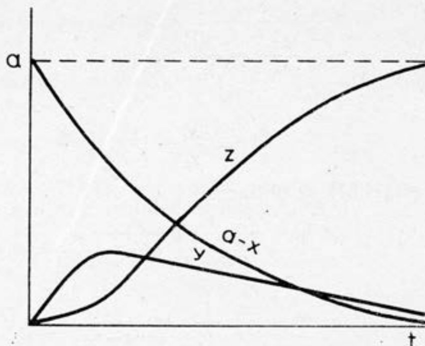


Fig. II.8. Curbele cinetice ale unei succesiuni de două reacţii de ordinul unu de tipul: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

$$t_{max} = \frac{\ln k_2/k_1}{k_2 - k_1} \tag{II.64}$$

a) Inlocuind în (II.62) t_{max} — (II.64) —, se obţine:

$$y_{max} = a\ \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-\frac{k_1}{k_2 - k_1}\ln\frac{k_2}{k_1}} - e^{-\frac{k_2}{k_2 - k_1}\ln\frac{k_2}{k_1}}\right) \tag{II.65}$$

Deci valoarea y_{max} depinde de raportul constantelor k_1 şi k_2 (figura II.8).

Din datele reprezentate în figura II.9 rezultă că concentraţia compusului intermediar y după un interval comparativ mic de timp (în dependenţă de k_2/k_1) atinge valoarea maximă, care rămâne, practic, neschimbată (staţionară) într-un interval mare de timp în

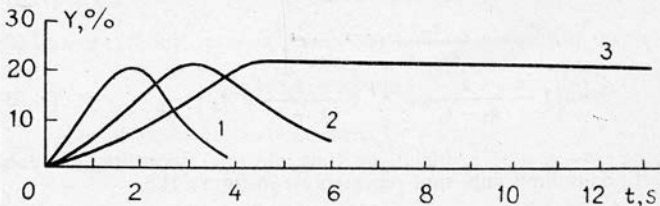


Fig. II.9. Variaţia concentraţiei compusului intermediar cu timpul pentru diferite valori ale constantelor k_1 şi k_2 într-o succesiune de două reacţii de ordinul unu de tipul: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$

decursul reacției. Aceasta are loc, deoarece viteza de formare a substanței intermediare este egală cu viteza de transformare a ei în produs. Deci viteza rezultantă va fi:

$$\frac{dy}{dt}=0 \qquad (II.66)$$

Concluziile aduse mai sus constituie baza unei metode importante de calcul al reacțiilor complexe, numită metoda stării staționare sau aproximația stării staționare.

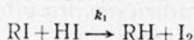
Metoda stării staționare

Esența metodei stării staționare (concentrațiilor staționare) constă în faptul că în sistemul de ecuații diferențiale, care descriu un proces chimic complicat, viteza de transformare a intermediarilor în condiții staționare se egalează cu zero și astfel se obțin un șir de expresii, prin rezolvarea cărora rezultă concentrațiile intermediarilor în funcție de concentrațiile substanțelor inițiale (sau a produșilor). Metoda se aplică, când toți intermediarii sunt substanțe relativ active, iar concentrația lor este cu mult mai mică decât a substanțelor inițiale și a produșilor. Metoda stării staționare servește la calculul vitezei de reacție dintr-un mecanism presupus (pentru a putea compara ecuația vitezei astfel dedusă cu cea găsită experimental. În cazul când aceste expresii coincid, se conchide că schema presupusă reflectă procesul real, care decurge în sistemul cercetat.

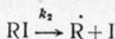
De exemplu, la reacția RI cu HI experimental s-a stabilit:

$$\left(\frac{d[I_2]}{dt}\right)_{exp}=\left\{k^{1}+\frac{k''}{[HI_0]}\right\}[RI]\ [HI] \qquad (II.67)$$

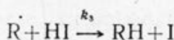
Pentru acest proces s-a propus următoarea schemă:



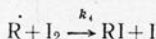
$$RI+HI\xrightarrow{k_1}RH+I_2$$



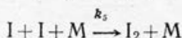
$$RI\xrightarrow{k_2}\dot{R}+I$$



$$\dot{R}+HI\xrightarrow{k_3}RH+I$$



$$\dot{R}+I_2\xrightarrow{k_4}RI+I$$



$$I+I+M\xrightarrow{k_5}I_2+M$$

Conform schemei, ecuația vitezei se reprezintă astfel:

$$\left(\frac{d[I_2]}{dt}\right)_{schema}=k_1[RH][HI]-k_4[\dot{R}]\ [I_2]+k_5[I]^2[M] \qquad (II.68)$$

Astfel ecuația include $[\dot{R}]$, care se determină aplicând metoda concentrațiilor staționare:

$$\frac{d[\dot{R}]}{dt}=k_2[RI]-k_3[\dot{R}][HI]-k_4[\dot{R}][I_2] \qquad (II.69)$$

și

$$\frac{d[I]}{dt}=k_2\ [RI]+k_3\ [\dot{R}][HI]+k_4\ [\dot{R}][I_2]-2k_5\ [I]^2\ [M] \qquad (II.70)$$

Din condiția de staționaritate,

$$\frac{d[\dot{R}]}{dt}=0, \quad \frac{d[I]}{dt}=0$$

și din (II.69) se obține:

$$[\dot{R}]=\frac{k_2[RI]}{k_3[HI]+k_4[I_2]} \qquad (II.71)$$

La însumarea (II.70) cu (II.69) (când [I] și $[\dot{R}]$ sunt staționare) se obține:

$$k_5\ [I]^2\ [M]=k_2\ [RI] \qquad (II.72)$$

Introducând în (II.68) valoarea $[\dot{R}]$ prin expresia (II.71), ținând cont de (II.72) și că $[HI]+[I_2]=[HI]_0$ cu admiterea $k_3=k_4$, rezultă:

$$\left(\frac{d[I_2]}{dt}\right)_{schema}=\left\{k_1+\frac{k_2}{[HI]_0}\right\}[RI]\ [HI] \qquad (II.73)$$

Datorită coincidenței depline a ecuației vitezei deduse (II.73) cu cea experimentală (II.67), se poate conchide că schema propusă oglindește procesul real, care decurge la interacțiunea RI cu HI.

II.1.6. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție. Energia de activare

Regula lui van't Hoff. Experimental s-a stabilit că la mărirea temperaturii cu zece grade viteza de reacție crește de 2—4 ori (regula lui van't Hoff):

$$v_{T_2}=v_{T_1}\,j^{\frac{T_2-T_1}{10}} \qquad (II.74)$$

unde: v_{T_2} și v_{T_1} — vitezele de reacție la temperatura T_2 și, corespunzător, T_1; j — coeficient de temperatură, valorile căruia sunt 2—4. Deci

$$j=\frac{k_{T+10}}{k_T}\approx 3 \qquad (II.75)$$

unde k_T şi k_{T+10} sunt constantele de viteză la temperatura T şi, corespunzător, $T+10$ sau

$$\lg (k_{T_2}/k_{T_1}) = \frac{\lg j}{10}(T_2 - T_1) \quad (II.76)$$

Expresiile (II.74) şi (II.75) pot fi utilizate la determinarea valorilor v_{T_2} (sau k_{T+10}), când se cunosc valorile v_{T_1} (sau k_T) şi j (când valoarea exactă a coeficientului de temperatură nu se cunoaşte, se utilizează $j \approx 3$). Din aceste expresii pentru v_{T_2} (sau k_{T+10}) se obţin valori aproximative, deoarece j scade, în general, o dată cu creşterea temperaturii.

Ecuaţia lui Arrhenius. Mai exact variaţia constantei de viteză cu temperatura este redată de ecuaţia lui Arrhenius sub formele:
empirică

$$\ln k = -\frac{B}{T} + C \quad (II.77)$$

diferenţială

$$d \ln k/dt = E_a/RT^2 \quad (II.78)$$

integrală

$$\ln k = -E_a/RT + \ln A \quad (II.79)$$

exponenţială

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (II.80)$$

unde: A — factor preexponenţial (sau factor de frecvenţă); E_a — energia de activare; R — constanta generală a gazelor (8,314 J/mol×K).

Energia de activare este energia superioară nivelului mediu (excesul de energie), pe care trebuie s-o posede moleculele la temperatura dată, pentru a participa direct la reacţia chimică (figura II.10).

Determinarea experimentală a energiei de activare

Experimental E_a se determină:

1) Prin metoda grafică. Expresia (II.79) este ecuaţia unei drepte. Dacă se cunoaşte k la diferite temperaturi, prezentând grafic dependenţa $\lg k = f(1/T)$, se determină

$$\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E_a}{2{,}303R}$$

din care se deduce energia de activare (vezi figura II.11).

Metoda grafică permite a determina şi valoarea coeficientului preexponenţial A, deoarece, când $1/T = 0$ (la extrapolarea dreptei obţinute către axa ordonatelor), din (II.79) rezultă că

$$\lg A = \lg k$$

(vezi figura II.11).

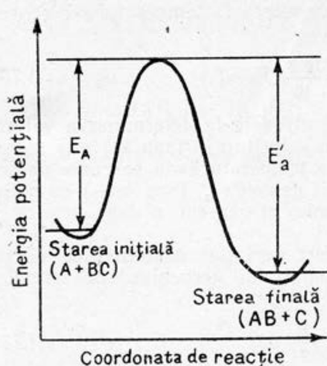


Fig. II.10. Variația energiei potențiale pentru reacția $A+BC \rightarrow AB+C$; E_A— energia de activare a reacției directe, iar E'_a — a reacției opuse

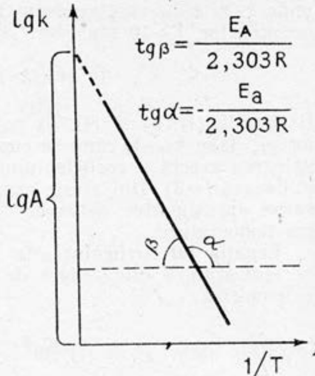


Fig. II.11. Influența temperaturii asupra constantei de viteză în coordonate lg *k* și 1/*T* (graficul Arrhenius)

2) Prin metoda analitică (de calcul). În acest caz se utilizează relația:

$$E_a = 2{,}303\ R\,\frac{T_1T_2}{T_2-T_1}\lg\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \qquad \text{(II.81)}$$

Deci, când se cunosc constantele de viteză la două temperaturi (k_{T_2} și k_{T_1}), se poate calcula valoarea E_a.

Din (II.81) rezultă că atunci când se cunosc E_a și k_{T_2}, se poate calcula valoarea k_{T_1}.

II.1.7. Noțiuni de teorii în cinetica chimică

În mod concis vom examina cele mai esențiale teorii cinetice ale reacțiilor chimice: teoria activării prin ciocnire și teoria stării de tranziție (teoria vitezelor absolute de reacție), exemplificând doar prin calculele corespunzătoare pentru reacțiile bimoleculare cu prezentarea formulelor de bază.

Teoria ciocnirilor intermoleculare activate

Bazată pe teoria cinetică a gazelor, teoria ciocnirilor încearcă să calculeze viteza de reacţie (constanta de viteză) pornind de la premisa că formarea produşilor de reacţie este precedată de apropierea în spaţiu a moleculelor de reactanţi (se admite existenţa ciocnirilor intermoleculare). Admiţând că fiecare ciocnire conduce la reacţie chimică, viteza de reacţie poate fi calculată pornind de la numărul de ciocniri Z_{AB} ale moleculelor A şi B în 1 cm^3 pe secundă (când centrul uneia din molecule se află la o distanţă nu mai mare de r_A+r_B de centrul celeilalte, unde r_A şi r_B prezintă raza moleculelor A şi, corespunzător, B):

$$Z_{AB}=n_A\ n_B\ (r_A+r_B)^2\left\{\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right\}^{1/2} \quad (II.82)$$

unde: n_A şi n_B — numărul de molecule A şi B în 1 cm^3; k_B — constanta lui Boltzmann; $\mu=\frac{m_A m_B}{m_A+m_B}$ — masa redusă; m_A şi m_B — masa moleculelor A şi, corespunzător, B.

Suprapunând datele experimentale cu cele calculate în baza ecuaţiei (II.82), s-a constatat că valoarea vitezei de reacţie (constantei de viteză) experimentale este cu mult mai mică decât cea obţinută pe cale teoretică. Existenţa diferenţei extrem de mare dintre numărul de ciocniri şi a celui de molecule transformate (vitezei de reacţie), cât şi a dependenţei vitezei de reacţie de temperatură a condus la ipoteza ciocnirilor active. Din esenţa acestei ipoteze rezultă că nu orice ciocnire între molecule (reactanţi) conduce la o reacţie chimică (majoritatea lor sunt ciocniri elastice, care schimbă doar direcţia şi viteza moleculelor, fără a le transforma în produşi de reacţie), ci numai acelea în care energia ciocnirii depăşeşte (pentru un mol) o valoare critică, care reprezintă nu altceva decât energia de activare E. Numărul specific de ciocniri eficace Z^*_{AB} este dat de expresia:

$$Z^*_{AB}=Z_{AB}\ e^{-E/RT} \quad (II.83)$$

Numărul moleculeler care reacţionează în aşa caz este determinat de numărul ciocnirilor active Z^*_{AB} . Deci

$$-\frac{dn}{dt}=Z^*_{AB}=Z_{AB}\ e^{-E/RT}=n_A\ n_B\ (r_A+r_B)^2\left\{\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right\}^{1/2} e^{-E/RT} \quad (II.84)$$

Pentru a trece la viteza de reacţie mai trebuie de înlocuit valorile n_A şi n_B, molec/cm^3, din ecuaţia (II.84) în C_A şi, corespunzător, C_B, mol/l, utilizând expresiile:

$$n_A=\frac{C_A N_A}{1000} \text{ şi } n_B=\frac{C_B N_A}{1000} \quad (II.85)$$

unde N_A este numărul lui Avogadro. Atunci ecuaţia (II.84) ia forma:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{N_A (r_A + r_B)^2}{1000} \left\{\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right\}^{1/2} e^{-E/RT} C_A C_B \quad \text{(II.86)}$$

Considerând legea vitezei pentru o reacţie bimoleculară:

$$v = k_2 C_A C_B \quad \text{(II.87)}$$

din suprapunerea ecuaţiilor (II.86) şi (II.87) rezultă expresia pentru calculul constantei de viteză:

$$k_2 = \frac{N_A (r_A + r_B)^2}{1000} \cdot \left\{\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right\}^{1/2} e^{-E/RT} \ (\text{mol/l} \cdot \text{s}) \quad \text{(II.88)}$$

Notând prin Z_0 expresia:

$$\frac{N_A (r_A + r_B)^2}{1000} \cdot \left\{\frac{8\pi k_B T}{\mu}\right\}^{1/2} = Z_0 \quad \text{(II.89)}$$

ecuaţia (II.88) ia forma:

$$k_2 = Z_0 e^{-E/RT} \quad \text{(II.90)}$$

Valoarea Z_0 poate fi calculată prin ecuaţia (II.89), când se cunosc masele şi diametrele efective ale reactanţilor. Ţinând seama de ecuaţia lui Arrhenius (II.80), în conformitate cu teoria activării prin ciocnire, rezultă că şi **factorul preexponenţial A** este dat de expresia (II.89), deci $Z_0 = A_{calc}$. De aici decurg semnificarea moleculară şi valoarea factorului preexponenţial, care deci poate fi calculat utilizând ecuaţia (II.89).

La calculul constantei de viteză în baza ecuaţiei (II.88) sau (II.90) frecvent se obţin valori mai mari decât cele experimentale (mai ales pentru reacţiile care decurg în soluţii). Pentru a echilibra aceste valori, în expresiile (II.90), (II.88) se introduce un factor de corcţie, numit factorul steric P, dat de raportul

$$P = \frac{A_{exp}}{A_{calc}} \quad \text{(II.91)}$$

sau

$$P = \frac{k_2^{exp}}{k_2^{calc}} \quad \text{(II.92)}$$

Factorul steric sugerează existenţa unor poziţii ale particulelor în timpul ciocnirii favorabile desfăşurării reacţiei chimice, explicate prin necesitatea apropierii în spaţiu a legăturilor, respectiv a grupelor angajate în transformarea chimică. În general $P<1$ şi poate lua o gamă largă de valori, atingând până la 10^{-8}, şi chiar sub această cifră.

Deci, în baza teoriei activării prin ciocnire, constanta de viteză (viteza) a unei reacţii bimoleculare trebuie formulată astfel:

$$k_2 = P\, Z_{AB}^* = P\, Z_{AB}\, e^{-E/RT} \quad \text{(II.93)}$$

Valoarea activării prin ciocnire rezultă din următoarele fapte:
— a introdus în teoria cineticii chimice ideile utile despre ciocniri şi energie de activare;
— a prezentat deducerea teoretică a expresiei pentru constanta de viteză (vezi, de exemplu, ecuaţia (II.90), care după formă coincide cu ecuaţia lui Arrhenius (II.80));
— a dat posibilitatea de a calcula constanta de viteză a multor reacţii, utilizând valoarea energiei de activare determinată experimental (când se admite valoarea $P=1$).

Neajunsurile teoriei activării prin ciocnire sunt următoarele:
— nu oferă metoda pentru calculul teoretic al valorii energiei de activare;
— nu totdeauna explică natura factorului P şi nu dă metoda pentru calculul teoretic al acestei valori (el se determină utilizând expresia (II.91) sau (II.92) prin suprapunerea datelor corespunzătoare experimentale şi calculate);
— nu explică influenţa solventului, adaosului de gaze inerte şi a altor factori asupra vitezei de reacţie;
— nu ţine seama de particularităţile moleculelor reactante, între care au loc ciocnirile; tuturor li se atribuie aceeaşi formă sferică.

Un şir din neajunsurile sus-numite sunt înlăturate de teoria stării de tranziţie sau complexului activat (frecvent numită şi teoria vitezelor absolute de reacţie), elaborată şi dezvoltată de Polànyi şi Eyring (1935).

Teoria complexului activat (a stării de tranziţie)

Baza teoriei complexului activat o constituie admiterea că la desfăşurarea oricărei reacţii chimice (de exemplu a unei reacţii bimoleculare: $A+BC \rightarrow AB+C$) configuraţia iniţială a atomilor ($A+$ $+BC$) trece în cea finală ($AB+C$) prin variaţia încontinuu a distanţelor interatomice (în cazul examinat r_{AB} şi r_{BC}, când atomul A se apropie de molecula BC, parcurgând dreapta care uneşte atomii B şi C). In decursul acestui proces inevitabil există o configuraţie intermediară, numită stare de tranziţie sau complex activat, care scindează spontan cu formarea, de regulă, a produşilor de reacţie (pentru cazul examinat starea de tranziţie a celor trei atomi poate fi reprezentată astfel A...B...C sau $ABC^{\neq}$ — complex activat, unde simbolul $\neq$ indică starea de tranziţie). De menţionat că complexul activat seamănă cu o moleculă obişnuită, dar este mai bogat în energie decât reactanţii şi produşii (posedă o energie maximă), de aceea el este foarte nestabil, are o viaţă foarte scurtă şi nu poate fi izolat sau pus în evidenţă direct (el se scindează spontan, cu o viteză definită fie în produşi de reacţie, fie în componenţi iniţiali), însă configuraţia lui se poate determina prin calcul. Deci teoria stării de tranziţie îşi concentrează atenţia asupra configuraţiei reactanţilor tocmai în momentul când ea trece în produşii de reacţie. Anume această configuraţie, intermediară între

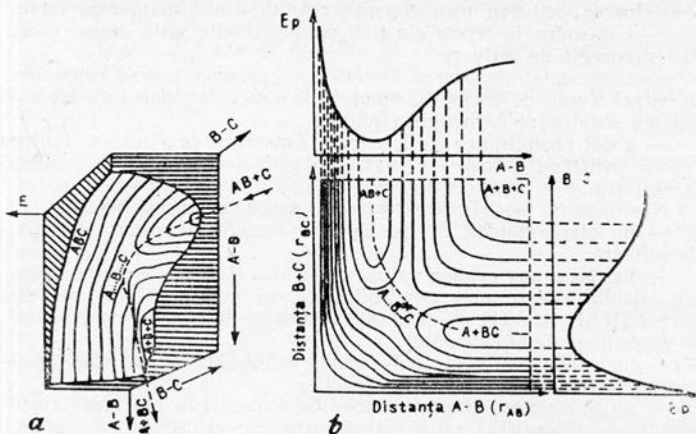


Fig. II.12. Suprafața de energie potențială pentru reacția $A+BC \rightarrow AB+C$ (*a*); proiecția curbelor de nivel din *a* în planul A—B; B—C (*b*)

reactanți și produșii de reacție, este numită stare de tranziție (complex activat).

Variația energiei întregului sistem examinat (e vorba de reacția bimoleculară $A+B—C \rightleftarrows A...B...C \rightarrow A—B+C$) în timpul procesului chimic este redată de o diagramă tridimensională: într-un sistem de coordonate rectangulare, în care distanțele dintre moleculele AB (r_{AB}) și, corespunzător, BC (r_{BC}), se notează pe cele două axe ce se găsesc în plan orizontal, iar energia pe a treia axă a sistemului de coordonate rectangulare. Punctele de energie egală sunt unite între ele prin curbe de nivel obținându-se imaginea din figura II.12, care reprezintă suprafața de energie potențială pentru reacția $A+BC \rightleftarrows ABC^{\neq} \rightarrow AB+C^{*}$. De menționat că ansamblul de stări posibile ale sistemului, care urmăresc mereu energii potențiale cât mai joase (notat *acb* — linia punctată din desen) reprezintă calea de reacție sau coordonata de reacție. In plan variația energiei potențiale a sistemului reactant de-a lugul coordonatei de reacție este reprezentată în figura II.10.

Diagrama corespunde unei reacții exoterme, în care produșii de reacție au un conținut energetic mai mic ca al reactanților. δ este porțiunea de curbă în care, practic, energia este constantă, ΔH — căldura de reacție; E_c — energia clasică de activare, iar E_a — energia de activare. Deci curba (figura II.10) reprezintă drumul pe care trebuie să-l urmeze reactanții pentru a se transforma în produși de reacție. Maximul acestei curbe (porțiunea de curbă δ) corespunde complexului activat (pentru cazul examinat $ABC^{\neq}$).

Deci teoria complexului activat dă posibilitatea de a deduce energia de activare cunoscând suprafeţele de energie potenţială pentru sistemul examinat (cel mai mare obstacol în calea realizării acestei perspective îl formează dificultatea de a construi suprafeţe de energie potenţială suficient de precise).

Pentru tratarea statistică a vitezei de reacţie şi constantei de viteză în teoria complexului activat se utilizează un şir de postulate, printre care şi acela că complexul activat se află în echilibru cu reactanţii.

Proiecţia în planul A—B, B—C a reliefului din figura II.12, *a* reprezintă o hartă de energie potenţială (vezi figura 12, *b*). Ecuaţia constantei de viteză pentru o reacţie bimoleculară ($A+B \rightleftarrows AB^{\neq} \rightarrow$ Produşi) poate fi reprezentată sub forma:

$$k = \varkappa \frac{k_B T}{h} \cdot K^{\neq} \tag{II.94}$$

unde

$$K^{\neq} = \frac{F^{\neq}_{AB}}{F_A F_B} e^{-E^{\neq}_a/RT} \tag{II.95}$$

în care: F_A, F_B — funcţiile de partiţie globale ale reactanţilor; $F^{\neq}_{AB}$ — funcţia de partiţie a complexului activat; $\varkappa$ — coeficient de transmisie introdus în ecuaţia (II.94) având în vedere posibilitatea reflectării în starea iniţială chiar a sistemelor activate (complexului activat). Pentru multe reacţii $\varkappa = 1$. Aceasta înseamnă că fiecare complex activat se transformă în produşi. Când există posibilitatea reîntoarcerii unor complecşi activaţi în starea iniţială (pentru procese neadeabatice), $\varkappa < 1$.

Calculul constantei de viteză frecvent se efectuează utilizând ecuaţia în care figurează parametrii termodinamici de activare. Constanta de echilibru pentru formarea complexului activat ($K^{\neq}$) poate fi corelată cu entalpia liberă de reacţie a complexului activat:

$$K^{\neq} = e^{-\Delta G_0^{\neq}/RT} \tag{II.96}$$

Deci, în acest caz ecuaţia (II.94) ia forma

$$k = \varkappa \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G_0^{\neq}/RT} \tag{II.97}$$

$\Delta G_0^{\neq}$ este entalpia liberă de activare definită de ecuaţia

$$\Delta G_0^{\neq} = \Delta H_0^{\neq} - T \Delta S_0^{\neq} \tag{II.98}$$

în care: $\Delta H_0^{\neq}$ — variaţia entalpiei de activare; $\Delta S_0^{\neq}$ — variaţia entropiei de activare.

Substituind în (II.97), se obţine:

$$k = \varkappa \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^{\neq}/R} e^{-\Delta H/RT} \tag{II.99}$$

Suprapunând ecuaţia (II.99) (în premisa că $\varkappa=1$) cu cea rezultantă în baza teoriei activării prin ciocnire (pentru o reacţie bimoleculară):

$$k_2 = PZ_{AB}\, e^{-E/RT}$$

se observă că, identificând pe $\Delta H_0^{\neq}$ cu E, factorul preexponenţial din ecuaţia lui Arrhenius este definit de expresia:

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S_0^{\neq}/R} \tag{II.100}$$

Raportul $\frac{k_B T}{h}$ are o valoare de 10^{13} s^{-1}, în timp ce numărul de ciocniri bimoleculare $Z_{AB} = 10^{14}$—10^{15} $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$, ceea ce indică că aceşti termeni sunt identici. Rezultă deci că

$$P \approx e^{\Delta S_0^{\neq}/R} \tag{II.101}$$

Teoria complexului activat dă posibilitatea de a calcula valoarea factorului steric P, de a preciza denumirea lui ca factor de entropie şi deci el reprezintă o măsură a probabilităţii ca starea de tranziţie să ia naştere, ca moleculele se adopte o configuraţie favorabilă formării stării de tranziţie, ca moleculele să aibă poziţia cea mai adecvată în momentul ciocnirii, ca fluctuaţiile energiei absorbite de moleculă să activeze o anumită legătură a ei. Mărimile termodinamice $\Delta S_0^{\neq}$ şi $\Delta H_0^{\neq}$ pot fi calculate cu ajutorul mecanicii statistice din parametrii structurali, încât se poate face un calcul al vitezei absolute de reacţie. Şi invers, teoria complexului activat dă posibilitatea de a calcula în baza valorilor experimentale a constantei de viteză şi a energiei de activare ale valorilor $\Delta H_0^{\neq}$, $\Delta S_0^{\neq}$ şi $\Delta G_0^{\neq}$.

Generalizând, se poate afirma că valoarea cea mai esenţială a teoriei complexului activat constă în faptul că ea a introdus în teoria cineticii un şir de noi noţiuni şi a demonstrat calea posibilă de calcul a:

a) constantei de viteză numai în baza proprietăţilor elementare ale reactanţilor (configuraţia geometrică, dimensiunea lor etc.);

b) înălţimii barierei de potenţial (energiei de activare);

c) valorii factorului P şi coeficientului preexponenţial în ecuaţia lui Arrhenius pentru orice tip de reacţii mono-, bi- şi trimoleculare (când sunt cunoscuţi parametrii moleculari ai complexului activat).

Teoria complexului activat a îmbinat cursul reacţiei cu variaţia distanţelor interatomice ale reactanţilor şi cu configuraţia lor, ceea ce a permis a concretiza mersul procesului.

Această teorie pentru prima dată a dat o formulare concretă dependenţei vitezei de reacţie de energia liberă şi la fel pentru prima dată a permis o argumentare cantitativă a dependenţei anomalice a constantei de viteză de temperatură pentru reacţiile trimoleculare.

Neajunsurile cele mai esenţiale ale acestei teorii se reduc la

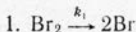
faptul că metodele de calcul propuse sunt aproximative și pot fi aplicate, de obicei, la cele mai simple reacții.

II.1.8. Reacții în lanț și fotochimice

Reacții în lanț. Înlănțuite se numesc reacțiile în decursul cărora iau naștere intermediari activi (atomi, radicali etc.), numiți centri activi, care se consumă și din nou se produc în etape elementare și la care astfel de etape se repetă de multe ori. Se deosebesc reacții în lanț liniar (când numărul centrilor activi consumați și produși într-o etapă este egal) și reacții în lanț ramificat (când numărul centrilor activi produși depășește numărul celor consumați în etapa respectivă).

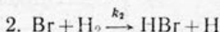
Reacții în lanț liniar. Drept exemplu tipic de reacție în lanț liniar poate servi procesul de formare a acidului bromhidric din elemente (H_2 și Br_2):

Inițierea:

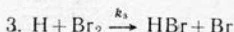


$$1.\ Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br$$

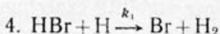
Propagarea:



$$2.\ Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H$$

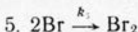


$$3.\ H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br$$



$$4.\ HBr + H \xrightarrow{k_4} Br + H_2$$

Terminarea:



$$5.\ 2Br \xrightarrow{k_5} Br_2$$

Reacția 1, în care se formează centrii activi (Br) din moleculele stabile (Br_2), se numește **reacție de inițiere**. Reacțiile 2—4, care decurg cu regenerarea centrilor activi, se numesc reacții de propagare a lanțului. Pentru reacțiile de propagare sunt caracteristice consumul substanțelor inițiale (Br_2, H_2) și formarea produșilor (HBr). Reacția 5, în urma căreia centrii activi dispar din sistem, se numește reacție de terminare sau rupere a lanțului. La astfel de reacții se poate aplica principiul staționarității:

$$\frac{d[Br]}{dt} = 0 \text{ și } \frac{d[H]}{dt} = 0$$

sau

$$k_1 [Br_2]-k_2 [Br] [H_2]+k_3 [H] [Br_2]+k_4 [HBr] [H]-k_5 [Br]^2= \\ =\frac{d[Br]}{dt}=0 \qquad (II.102)$$

și

$$k_2 [Br] [H_2]-k_3 [H] [Br_2]-k_4 [HBr] [H]=\frac{d[H]}{dt}=0 \qquad (II.103)$$

Adunând (II.102) cu (II.103), se obține:

$$[Br]=\sqrt{\frac{k_1}{k_5}[Br_2]}, \qquad (II.104)$$

iar din (II.103)

$$[H]=\frac{k_2[H_2]\sqrt{\frac{k_1}{k_5}[Br_2]}}{k_3[Br_2]+k_4[HBr]} \qquad (II.105)$$

Viteza de reacție va fi:

$$\frac{d[HBr]}{dt}=k_2[Br][H_2]+k_3[H] [Br_2]-k_4[HBr][H] \qquad (II.106)$$

Introducând (II.104) și (II.105) în (II.106), se obține ecuația:

$$\frac{d[HBr]}{dt}=\frac{2k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}[H_2][Br_2]^{1/2}}{1+\frac{k_4}{k_3}\frac{[HBr]}{[Br_2]}} \qquad (II.107)$$

care coincide deplin cu cea stabilită experimental

$$\frac{d[HBr]}{dt}=\frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1+k'([HBr]/[Br_2])} \qquad (II.108)$$

când

$$2k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_5}}=k \text{ și } \frac{k_4}{k_3}=k'$$

In așa caz se poate conchide că schema propusă oglindește procesul real, care decurge la formarea acidului bromhidric din elemente.

In caz general, pentru reacțiile în lanț liniar, în condiții de staționaritate, numărul centrilor activi care se formează la inițiere este egal cu acela care dispare la ruperea lanțului. Deci

$$v_i=v_t \qquad (II.109)$$

(sau $v_i=\Sigma v_t$)

unde: v_i — viteza de inițiere; v_t — viteza de terminare. Raportul

$$v_{pr}/v_t=\nu \qquad (II.110)$$

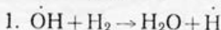
sau

$$v_{pr}/v_i = \nu \tag{II.111}$$

unde: v_{pr} — viteza reacţiei de propagare, care la reacţii în lanţ redă viteza generală v; ν — lungimea lanţului (reprezintă numărul verigilor care separă reacţia de rupere a lanţului de reacţia de iniţiere sau numărul de verigi în care participă centrul activ de la iniţiere până la ruperea lanţului).

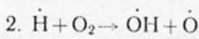
Reacţii în lanţ ramificat. Ca exemplu de reacţie în lanţ ramificat poate servi reacţia dintre H_2 şi O_2. Mecanismul de propagare şi ramificare a lanţului include următoarele etape elementare:

Propagarea:

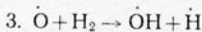


1. $\dot{O}H + H_2 \rightarrow H_2O + \dot{H}$

Ramificarea:



2. $\dot{H} + O_2 \rightarrow \dot{O}H + \dot{\underset{\cdot}{O}}$



3. $\dot{\underset{\cdot}{O}} + H_2 \rightarrow \dot{O}H + \dot{H}$

In fiecare din reacţiile 2 şi 3, dintr-un centru activ iau naştere doi centri activi şi, deci, are loc ramificarea lanţului. Creşterea numărului de centri activi n la astfel de reacţii este dată de expresia:

$$n = \frac{v_i}{\varphi}(e^{\varphi t} - 1) = \frac{v_i}{\varphi} e^{\varphi t} \tag{II.112}$$

unde φ este constanta care caracterizează acumularea centrilor activi şi este egală cu diferenţa dintre probabilităţile de ramificare f şi de întrerupere g a lanţului ($\varphi = f - g > 0$). Deoarece cu fiecare interval de timp egal cu $1/\varphi$, n creşte de e ori (vezi relaţia (II.112)), astfel de reacţii se transformă într-o explozie (în figura II.13 este reprezentată variaţia limitelor de explozie cu temperatura în astfel de reacţii).

Pentru o probabilitate de ramificare mică $\varphi = f - g < 0$, iar

$$n = \frac{v_i}{|\varphi|}(1 - e^{\varphi t}) = \frac{v_i}{|\varphi|} \tag{II.113}$$

In aşa caz viteza reacţiei va fi finită şi va avea caracteristicile unei reacţii cu lanţ liniar.

Metode experimentale de studiere a reacţiilor în lanţ

Pentru reacţii în lanţ liniar din (II.111) rezultă

$$v = \nu\, v_i \tag{II.114}$$

Ecuaţia (II.114) reflectă particularităţile caracteristice ale reacţiilor înlănţuite, pe baza cărora s-au elaborat următoarele teste de

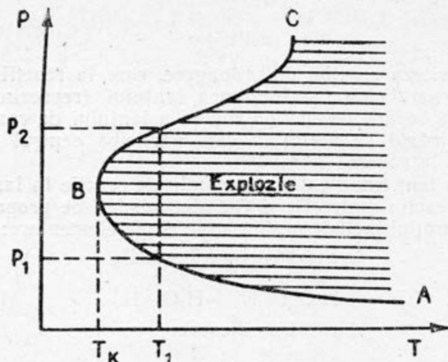
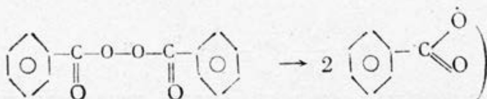


Fig. II.13. Variaţia limitelor de explozie cu temperatura

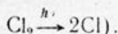
demonstrare experimentală a desfăşurării reacţiilor în lanţ:

1. In sistem se introduc substanţe (numite iniţiatori), care furnizează cu uşurinţă radicali liberi prin descompunerea termică (de exemplu peroxidul de benzoil:



Aceasta cauzează majorarea vitezei de iniţiere v_i, iar ca rezultat viteza de reacţie creşte (rezultă din (II.114)).

2. Asupra sistemului se acţionează cu diferiţi factori exteriori, care cauzează formarea centrilor activi (de exemplu disproporţionarea clorului sub acţiunea luminii:



$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl).$$

In acest caz la fel cresc v_i şi v.

3. Reacţia când reactanţii sunt substanţe gazoase se efectuează la presiuni mici în vase de diferite dimensiuni. In acest caz, deoarece ruperea lanţului se realizează pe suprafaţa pereţilor vasului ν, are valori numerice diferite, iar din (II.114) rezultă că viteza de reacţie depinde de dimensiunea vasului.

4. In sistem se introduc substanţe (numite inhibitori), capabile să capteze radicalii liberi, sustrăgându-i de la reacţie. Aceasta conduce la micşorarea lungimii lanţului ν şi, ca rezultat, viteza reacţiei descreşte, iar când inhibitorul captează toţi radicalii (centrii activi) care se formează în sistem, $\nu=0$ şi $v=0$. După consu-

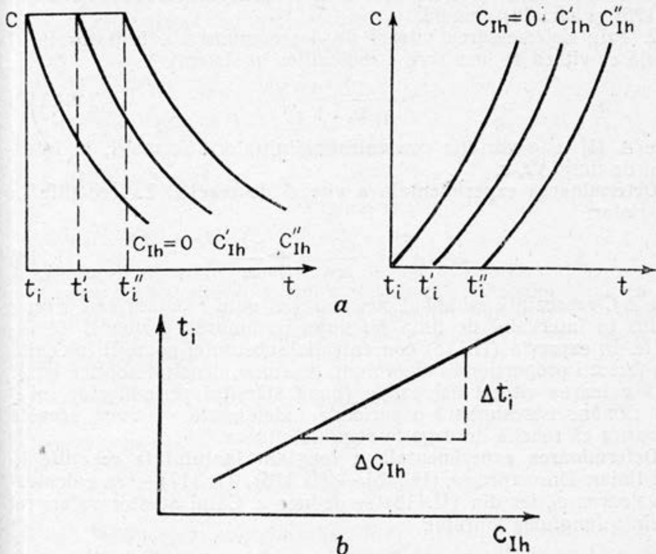


Fig. II.14. Influența diferitelor concentrații de inhibitor asupra procesului de formare a unui produs (*a*); determinarea grafică a vitezei de inițiere (*b*)

mul deplin al inhibitorului are loc declanșarea reacției. Aceste procese grafic sunt reprezentate în figura II.14, *a*. Timpul de frânare al reacției t_i (când $v=0$) se numește perioadă de inducție care crește proporțional cu mărimea concentrației inhibitorului (figura II.14, *a*).

Determinarea vitezei de inițiere (se analizează numai unele din numeroasele metode posibile):

1. Prin folosirea metodei cu inhibitori:

$$\text{a)}\ v_i = f\,\frac{C_{Ih}}{t_i} \tag{II.115}$$

unde: f — numărul de centri activi captați de o moleculă de inhibitor (de regulă $f=1$ sau 2); C_{Ih} — concentrația inhibitorului, mol/l; t_i — perioada de inducție, *s*.

În acest caz v_i se determină, de regulă, prin metoda grafică (graficul se trasează în baza dependenței $t_i=f(C_{Ih})$, vezi figura II.14, *b*);

$$\text{b)}\ v_i = \frac{\Delta C_{Ih}}{\Delta t_i} \tag{II.116}$$

La aceeaşi reacţie valorile v_i calculate prin utilizarea expresiilor (II.115) şi (II.116) coincid.

2. Prin determinarea vitezei de descompunere a iniţiatorului I (egală cu viteza de furnizare a radicalilor în sistem)

$$v_i = \frac{\Delta[I]}{\Delta t}\left(\frac{\text{mol}}{1 \cdot s}\right) \qquad \text{(II.117)}$$

unde Δ [I] este variaţia concentraţiei iniţiatorului, mol/l, în intervalul de timp Δt, *s*.

Determinarea experimentală a vitezei de reacţie. La reacţiile în lanţ liniar:

$$v = v_{pr} = \pm \frac{dC}{dt} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} \qquad \text{(II.118)}$$

unde ΔC reprezintă schimbul concentraţiei unui reactant sau a unui produs în intervalul de timp Δt după terminarea perioadei de inducţie. În expresia (II.118) concentraţia substanţei poate fi înlocuită prin factorii proporţionali ei (volum, presiune, densitate optică etc.). Dacă valoarea vitezei de reacţie (după sfârşitul perioadei de iniţiere) rămâne neschimbată o perioadă îndelungată de timp, aceasta semnifică că reacţia decurge în regim staţionar.

Determinarea experimentală a lungimii lanţului la reacţiile în lanţ liniar. Din expresia (II.115) — (II.116), (II.117) — se calculează valoarea v_i, iar din (II.118) se deduce v. Câtul acestor valori reprezintă lungimea lanţului:

$$\nu = \frac{v}{v_i} \qquad \text{(II.119)}$$

Reacţii fotochimice. Reacţiile care sunt provocate sau accelerate de acţiunea luminii se numesc reacţii fotochimice. Reacţiile fotochimice pot fi exemplificate prin:

1. Sinteza acidului clorhidric:

Iniţierea:



$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl$$

Propagarea:

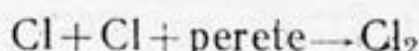


$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$$

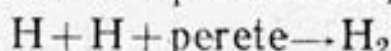


$$H + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl$$

Terminarea:



$$Cl + Cl + \text{perete} \rightarrow Cl_2$$

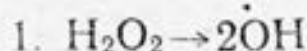


$$H + H + \text{perete} \rightarrow H_2$$

Fotonul reacţionează direct în procesul primar. Ca rezultat se formează centrii activi. Procesele de propagare sunt continuate de centrii activi fără participarea luminii.

2. Descompunerea fotochimică a peroxidului de hidrogen:

Inițierea:

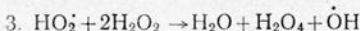


1. $H_2O_2 \rightarrow 2\dot{O}H$

Propagarea:

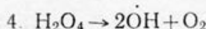


2. $H_2O_2 + \dot{O}H \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O$



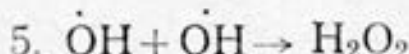
3. $HO_2^{\cdot} + 2H_2O_2 \rightarrow H_2O + H_2O_4 + \dot{O}H$

Ramificarea:



4. $H_2O_4 \rightarrow 2\dot{O}H + O_2$

Terminarea:



5. $\dot{O}H + \dot{O}H \rightarrow H_2O_2$

In acest proces are loc ramificarea degenerată (întârziată).

Legea echivalentului fotochimic. Reacțiile fotochimice au loc între fotoni și molecule. Legea echivalentului fotochimic (Stark-Einstein) afirmă că fiecare foton absorbit cauzează transformarea unei molecule. Deci, când se absorb

$$n_a = \frac{Q}{h\nu} \text{ fotoni} \qquad (II.120)$$

se vor transforma

$$n_r = \frac{Q}{h\nu} \text{ molecule} \qquad (II.121)$$

(Q este intensitatea energiei absorbite). Afară de procesul (fotochimic) primar în orice sistem pot avea loc reacții secundare (fără absorbție de fotoni). Din această cauză s-a introdus noțiunea de randament cuantic.

Randamentul cuantic. Randamentul cuantic j indică numărul de molecule transformate la absorbția unui foton:

$$j = \frac{\text{numărul de molecule transformate}}{\text{numărul de fotoni absorbiți}} \qquad (II.122)$$

De exemplu, la sinteza acidului clorhidric $j=10^6$, a acidului bromhidric $j=2$. La descompunerea fotochimică a peroxidului de hidrogen $j=500$, iar a acidului acetic $j=0,5$.

Raportul (II.122) poate fi reprezentat sub forma:

$$j = \frac{n_r}{n_a} \text{ sau } j = \frac{n_r}{Q/h\nu} \qquad (II.123)$$

Viteza reacțiilor fotochimice. Viteza de reacție fotochimică este redată de numărul de molecule transformate în unitatea de timp:

$$v = \frac{dn_r}{dt} = j\frac{dn_a}{dt} = \frac{j}{dt}\,\frac{Qdt}{h\nu} = \frac{j}{h\nu}Q \qquad (II.124)$$

$$Q = I_0 - I \qquad (II.125)$$

unde: I_0 — valoarea inițială a intensității de lumină; I — intensita-

tea luminii după trecerea prin stratul de substanţă. I poate fi calculat, folosind legea lui Bouguer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\varepsilon n l} \quad (II.126)$$

unde: n — numărul de molecule într-o unitate de volum care absorb lumină; l — grosimea stratului; ε — coeficientul de absorbţie al substanţei.

Introducând (II.126) şi (II.125) în (II.124), se obţine:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{j}{h\nu} I_0 (1 - e^{-\varepsilon n l}) \quad (II.127)$$

care este ecuaţia de bază pentru determinarea vitezei de reacţie fotochimică.

Când procesele fotochimice conţin şi etape de ramificare, viteza de reacţie se redă prin ecuaţia

$$v = Ae^{\varphi t} \quad (II.128)$$

unde: A şi φ — valori constante (vezi (II.112)) pentru reacţia dată (această expresie, în particular, este folosită la determinarea vitezei reacţiei de descompunere fotochimică a peroxidului de hidrogen, vezi pag. 318).

II.1.9. Cataliza omogenă

Noţiuni generale de cataliză. Cataliză se numeşte fenomenul de modificare a vitezei de reacţie sub acţiunea unor adaosuri de substanţă, care participă în mod ciclic la interacţiuni intermediare cu reactanţii, dar care se regenerează din punct de vedere chimic după fiecare ciclu şi deci se găseşte nemodificată la sfârşitul reacţiei.

Catalizatori sunt substanţe care, introduse în sistemul care reacţionează, de obicei, măresc viteza de reacţie, dar se regăsesc netransformate la sfârşitul procesului.

Se disting **catalize omogenă** (când catalizatorul, reactanţii şi produşii se află în aceeaşi fază), **eterogenă** (când catalizatorul, reactanţii şi produşii se află în diferite faze) şi **enzimatică** (când în calitate de catalizator se utilizează enzime).

Cataliza se numeşte **pozitivă**, când catalizatorul măreşte viteza de reacţie a sistemului care reacţionează şi **negativă**, când catalizatorul frânează reacţia chimică.

Când reacţiile omogene, care decurg în soluţii apoase, sunt catalizate de acizi şi baze, acest tip de cataliză se numeşte **acido-bazică.**

Reacţiile în care catalizatorul este furnizat de însuşi sistemul reactant se numesc de **autocataliză.**

Promotori se numesc substanţele prezenţa cărora în mici cantităţi în masa catalizatorului pot mări activitatea acestuia. **Anticatalizatori (otrăvuri)** se numesc substanţele care reduc sau anihilează complet activitatea catalizatorului. Activitatea catalitică a catalizatorului reprezintă capacitatea lui de a modifica viteza de reacţie. Activitatea catalizatorului se măsoară: **în cataliza omogenă** prin raportul dintre constanta de viteză a reacţiei şi concentraţia catalizatorului; **în cataliza eterogenă** ce se poate exprima prin constanta vitezei în reacţie pe unitatea de suprafaţă. Activitatea catalitică a catalizatorului poate fi exprimată la fel prin numărul de molecule ce reacţionează în unitatea de timp (pe unitate de suprafaţă, de volum sau de masă ale catalizatorului).

Particularităţile catalizatorului:

a) modifică viteza de reacţie;

b) nu participă stoechiometric la reacţie;

c) formează compuşi activi intermediari şi influenţează mecanismul de reacţie;

d) reduce energia de activare a reacţiei;

e) nu poate deplasa echilibrul chimic;

f) realizează cu precădere una din multele transformări posibile termodinamic ale sistemului de reactanţi (această trăsătură a catalizatorului se numeşte «selectivitate»);

g) determină apariţia sau accelerează numai reacţiile posibile din punct de vedere termodinamic.

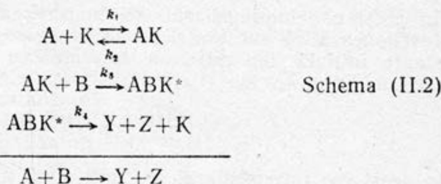
Mecanismul şi cinetica. Cataliza omogenă are loc în faza gazoasă sau lichidă. Să examinăm o reacţie când mecanismul poate fi redat prin următoarele scheme:

a) pentru reacţia necatalizată



$$A+B \rightarrow AB^* \rightarrow Y+Z \qquad \text{Schema (II.1)}$$

b) pentru reacţia catalizată



$$\begin{aligned} A+K &\underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AK \\ AK+B &\xrightarrow{k_3} ABK^* \qquad \text{Schema (II.2)} \\ ABK^* &\xrightarrow{k_4} Y+Z+K \\ \hline A+B &\longrightarrow Y+Z \end{aligned}$$

Schema (II.2) oglindeşte funcţiile catalizatorului în reacţia catalizată formulate în punctele *b*) şi *c*) (pag. 259). Reducerea energiei de activare a reacţiei cercetate este prezentată în figura II.15. Din figura II.15 rezultă că raportul

$$k_{cat}/k_{necat} = e^{\Delta E/RT} \qquad (II.129)$$

când coeficienţii preexponenţiali pentru reacţiile necatalizată (necat) şi catalizată (cat) nu diferă esenţial (se presupun egali).

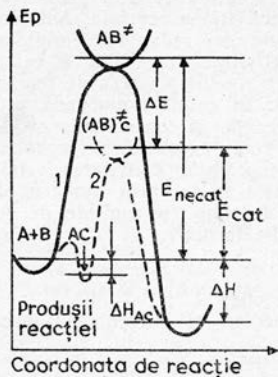


Fig. II.15. Profilul energetic al reacției A+B→ Produși necatalizați (*1*) și catalizați (*2*) prin catalizatorul *C*(*K*)

În expresia (II.139) k_{cat} și k_{necat} reprezintă constanta de viteză a reacțiilor catalizate și, respectiv, necatalizate, iar

$$\Delta E = E_{necat} - E_{cat}$$

Pentru mecanismul prezentat mai sus prin schema (II.2), viteza globală a reacției catalizate va fi:

$$v = \frac{d[Z]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2 + k_3[B]} [K] \quad (II.130)$$

deoarece

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_4 \ [ABK^*] \quad (II.131)$$

iar folosind metoda de staționaritate, se obține:

$$[ABK^*] = k_3/k_4 \ [AK] \ [B] \quad (II.132)$$

și

$$[AK] = \frac{k_1[A][K]}{k_2 + k_3[B]} \quad (II.133)$$

Introducând (II.133) în (II.132), iar expresia obținută în (II.131), rezultă ecuația (II.130). Din (II.130), când $k_2 \gg k_3$, se obține:

$$\frac{d[Z]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [A] \ [B] \ [K] \quad (II.134)$$

In acest caz intermediarul AK mai repede se descompune decât reacționează cu substanța B. AK se găsește în echilibru cu substanța inițială, iar astfel de intermediari se numesc de tip Arrhenius. Când $k_3 \gg k_2$:

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_1 \ [A] \ [K] \quad (II.135)$$

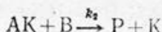
În acest caz intermediarul se transformă mai repede decât se formează. Intermediarul nu se găsește în echilibru cu substanțele inițiale. Intermediarii de acest tip se numesc intermediari de tip van't Hoff.

Din (II.134), (II.135) rezultă că viteza de reacție crește direct proporțional cu concentrația catalizatorului, iar ordinul de reacție în raport cu [B] se reduce de la 1 la 0 (în raport cu [A] reacția este de ordinul unu).

Să analizăm schema generală a reacției, în care lipsesc stadiile de echilibru:



$$A+K \xrightarrow{k_1} AK \qquad \text{(Schema II.3)}$$



$$AK+B \xrightarrow{k_2} P+K$$

In condiţii de staţionaritate $v_1=v_2$, deci:

$$k_1\ [A]\ [K—AK]=k_2\ [AK]\ [B] \qquad (II.136)$$

sau:

$$[AK]=\frac{k_1[A][K]}{k_1[A]+k_2[B]} \qquad (II.137)$$

Viteza globală de reacţie (de obţinere a produsului P) va fi:

$$v_2=k_2\ [AK]\ [B]=\frac{k_2k_1[A][B][K]}{k_1[A]+k_2[B]} \qquad (II.138)$$

Se disting două cazuri limită:
când $k_1\ [A]>k_2\ [B]$, se obţine:

$$v_2=k_2\ [B]\ [K] \qquad (II.139)$$

iar când $k_2\ [B]>k_1\ [A]$:

$$v_2=k_1\ [A]\ [K] \qquad (II.140)$$

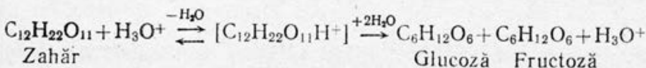
Deci, viteza de reacţie creşte direct proporţional cu concentraţia catalizatorului, iar ordinul de reacţie în raport cu [A] sau [B] se reduce de la 1 la 0.

De menţionat că schemele (II.2) şi (II.3) nu oglindesc toate cazurile posibile, care au loc la cataliza omogenă, iar ecuaţiile (II.130), (II.138) sunt variabile şi depind atât de schema reală a reacţiei omogene, cât şi de concentraţiile reactanţilor.

Cataliza acido-bazică. Multe reacţii în soluţie sunt catalizate de acizi sau de baze (deseori de acizi şi baze). Astfel de cataliză se numeşte acido-bazică. Se deosebeşte cataliză acido-bazică:

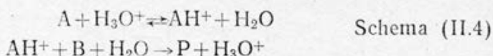
— specifică acidă (catalizatori — H_3O^+, H^+)
— specifică bazică (catalizator — OH^-)
— specifică acido-bazică (catalizatori H_3O^+, OH^-)
— generală acidă (catalizatori H_3O^+, AH)
— generală bazică (catalizatori OH^-, B)
— generală prin acizi şi baze (catalizatori H_3O^+, OH^-, AH, B etc.).

Cataliza specifică acidă are loc când reacţiile sunt catalizate prin ionii de hidrogen (în apă prin ionii de hidroniu). Un exemplu caracteristic pentru acest tip de cataliză este reacţia de inversiune a zahărului:



$$\underset{\text{Zahăr}}{C_{12}H_{22}O_{11}}+H_3O^+ \underset{}{\overset{-H_2O}{\rightleftarrows}} [C_{12}H_{22}O_{11}H^+] \xrightarrow{+2H_2O} \underset{\text{Glucoză}}{C_6H_{12}O_6}+\underset{\text{Fructoză}}{C_6H_{12}O_6}+H_3O^+$$

În forma generală cataliza specifică acidă este redată prin schema



$$A + H_3O^+ \rightleftarrows AH^+ + H_2O$$
$$AH^+ + B + H_2O \rightarrow P + H_3O^+$$
Schema (II.4)

Esenţa catalizei specifice acide constă în protonarea substratului. Ca rezultat se obţine un compus intermediar activ, la descompunerea căruia se formează produşii de reacţie şi se regenerează catalizatorul (H_3O^+).

Deci, viteza globală de reacţie va fi:

$$v = k_0\ [S] + k_{H_3O^+}\ [S]\ [H_3O^+] \qquad (II.141)$$

sau

$$v = k_0\ [A]\ [B] + k_{H_3O^+}\ [A]\ [B]\ [H_3O^+] \qquad (II.142)$$

unde: [S], [A] şi [B] — concentraţiile substanţelor; k_0 — constanta reacţiei necatalizate, ce include în ea şi concentraţia solventului:

$$k_0 = K_{H_2O}[H_2O] \qquad (II.143)$$

Din (II.141) se obţine constanta de viteză globală k_S pentru o reacţie specifică acidă:

a) în soluţie apoasă

$$k_S = k_0 + k_{H_3O^+}[H_3O^+] \qquad (II.144)$$

b) în soluţii de solvenţi organici

$$k_S = k_0 + k_{H^+}[H^+] \qquad (II.145)$$

Din (II.145) prin logaritmare, neglijând termenul lg k_0, se obţine:

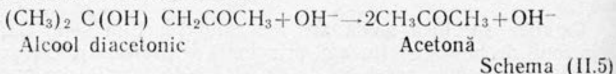
$$\lg k_S = \lg k_{H^+} - pH \qquad (II.146)$$

sau

$$\lg k_S = const - pH \qquad (II.147)$$

Dacă se reprezintă grafic variaţia constantei k_S cu pH-ul soluţiei (figura II.16), poate fi obţinută valoarea lg k_{H^+} (la intersecţia dreptei obţinute cu axa ordonatelor, când pH=0, $\lg k_{H^+} = \lg k_S$).

Cataliza specifică bazică are loc când reacţiile sunt catalizate prin ioni de hidroxil. De exemplu:

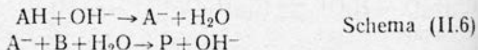


$$(CH_3)_2\ C(OH)\ CH_2COCH_3 + OH^- \rightarrow 2CH_3COCH_3 + OH^-$$

Alcool diacetonic — Acetonă

Schema (II.5)

În forma generală cataliza specifică bazică este redată prin schema:



$$AH + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$$
$$A^- + B + H_2O \rightarrow P + OH^-$$
Schema (II.6)

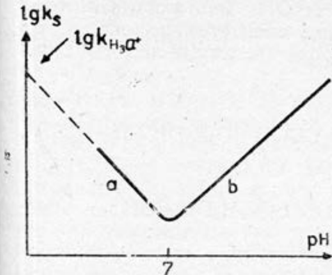


Fig. II.16. Variația constantei de viteză cu pH-ul la cataliza specifică acidă (*a*) și specifică bazică (*b*)

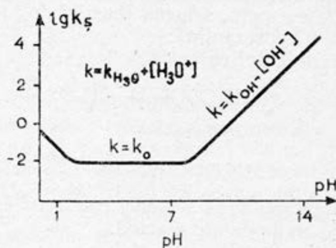


Fig. II.17. Variația constantei de mutarotație a glucozei cu pH-ul

Deci esența catalizei specifice bazice constă în extracția protonului de la substratul protonat AH. Ca rezultat se obține un compus intermediar activat, care se descompune (schema (II.5)) sau interacționează cu alt substrat (schema (II.6)), formând produsul de reacție și regenerând grupa hidroxilă (catalizatorul).

Ca și în cazul analizat mai sus (pentru cataliza specifică acidă), viteza de reacție globală va fi:

$$v=k_0[S]+k_{OH^-}[S]\ [OH^-] \qquad (II.148)$$

sau

$$v=k_0\ [A]\ [B]+k_{OH^-}[A]\ [B]\ [OH^-] \qquad (II.149)$$

Din (II.148), (II.149) se obține constanta de viteză globală pentru o reacție specifică bazică:

$$k_S=k_0+k_{OH^-}[OH^-] \qquad (II.150)$$

sau

$$\lg k_S=K+\mathrm{pH} \qquad (II.151)$$

unde

$$K=\lg\ (k_{OH^-}-K_{H_2O}).$$

iar

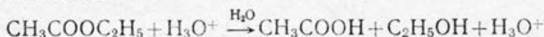
$$K_{H_2O}=[H_3O^+]\,[OH^-]=1\cdot10^{-14}$$

Din (II.151) prin metoda grafică (figura II.16) se determină valoarea k_{OH^-} (ca și în cazul examinat mai sus pentru cataliza specifică acidă). Trasând graficul $k_S=f$ ($[OH^-]$) (vezi ecuația (II.150)), la fel poate fi determinată constanta k_{OH^-}. In acest caz $k_{OH^-}=$ $=\mathrm{tg}\ \alpha$.

Cataliza specifică acidă și bazică are loc când reacțiile sunt

catalizate atât de H^+ (H_3O^+), cât și de OH^- (mutarotația glucozei, hidroliza esterilor, hidroliza aminelor, enolizarea acetonei ș. a.). De exemplu, schema reacției de hidroliză a esterului acetoetilic poate fi reprezentată:

la cataliza acidă



$$CH_3COOC_2H_5+H_3O^+ \xrightarrow{H_2O} CH_3COOH+C_2H_5OH+H_3O^+$$

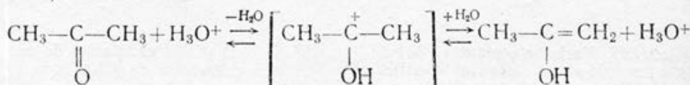
la cataliza bazică



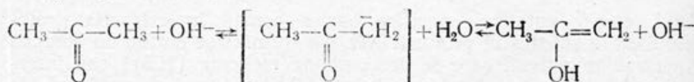
$$CH_3COOC_2H_5+OH^- \xrightarrow{H_2O} CH_3COOH+C_2H_5OH+OH^-$$

Enolizarea acetonei este redată de schema:

a) la cataliza acidă:



b) la cataliza bazică:



În cazul examinat viteza în formă generală va fi redată de trei termeni:

$$v=k_0\ [A]+k_{H_3O^+}[A]\ [H_3O^+]+k_{OH^-}[A]\ [OH^-] \qquad (II.152)$$

sau

$$v=k_0\ [A]\ [B]+k_{H_3O^+}[A]\ [B]\ [H_3O^+]+k_{OH^-}[A]\ [B]\ [OH^-] \qquad (II.153)$$

iar constanta de viteză globală va fi:

$$k_S=k_0+k_{H_3O^+}[H_3O^+]+k_{OH^-}[OH^-] \qquad (II.154)$$

Această constantă poate fi găsită experimental (la un pH dat). De exemplu, la mutarotația glucozei:

$$k_S=0{,}0096+0{,}258\ [H_3O^+]+9750\ [OH^-]$$

Când reacțiile corespunzătoare se desfășoară în prezența numai a unui catalizator (H_3O^+ sau OH^-), expresia (II.154) se reduce corespunzător la (II.144) sau (II.150). Variația constantei de viteză a reacției de mutarotație a glucozei cu pH-ul este reprezentată în figura II.17.

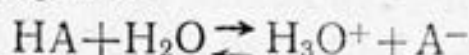
Cataliza generală prin acizi și baze are loc, când reacțiile sunt catalizate de orice donori de protoni sau de acceptori de protoni (în afară de ionii H_3O^+ și OH^-). Constanta de viteză în acest caz este redată de expresia generală

$$k_S=k_0+k_{H_3O^+}[H_3O^+]+k_{OH^-}[OH^-]+k_{HA}[HA]+k_B[B]+$$
$$+k_{A^-}[A^-] \qquad (II.155)$$

unde HA și B reprezintă acidul și baza (nedisociați), care catalizează procesul corespunzător.

Arrhenius a stabilit că viteza unor reacții catalizate prin acizi slabi rămâne neschimbată, iar în unele cazuri chiar crește la introducerea în soluții a unor săruri, care conțin anioni comuni cu acidul (se putea de așteptat că în așa caz viteza va descrește, deoarece concentrația ionilor de H_3O^+ va trebui să se micșoreze). Acest fenomen se numește efectul salin secundar, iar în una din explicațiile formale de apariție a acestuia se afirmă că reacția este catalizată și prin formele nedisociate și disociate ale acidului (astfel de termeni figurează în ecuația (II.155)). La fel Arrhenius a stabilit că viteza unor reacții acido-bazice crește, când în soluția reactantă se introduc săruri care nu conțin anioni comuni cu acidul. Acest fenomen se numește efect salin primar și se explică prin faptul că constanta de viteză a reacțiilor, care se desfășoară în soluții, este influențată de forța ionică.

Să examinăm acest proces mai detaliat. Constanta de ionizare a acidului în soluție apoasă



$$HA+H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^-$$

exprimată prin coeficienții de activitate va fi:

$$K_c=\frac{[H_3O^+][A^-]}{[AH]}=K_a\frac{j_{AH}}{j_{H_3O^+}\cdot j_{A^-}} \qquad (II.156)$$

Introducând în (II.156) valorile coeficientului de activitate corespunzătoare soluțiilor foarte diluate

$$(j=e^{-AZ^2\sqrt{I}}e^{\beta I})$$

și neglijând termenul

$$(\beta_{AH}-\beta_{H_3O^+}-\beta_{A^-})I$$

se obține

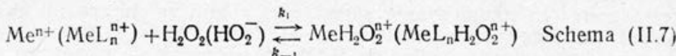
$$\ln K_c=\ln K_a-1{,}08\, Z_A+\sqrt{I} \qquad (II.157)$$

Deci o dată cu mărirea forței ionice (fapt ce are loc la introducerea în sistemul reactant a sărurilor) crește valoarea constantei K_c, iar conform ecuației (II.156), și a concentrației catalizatorului H_3O^+. Deoarece ultima este parte componentă în expresia constantei de viteză a reacțiilor acide (II.144) sau acido-bazice (II.154), mărirea forței ionice conduce la creșterea vitezei de reacție. Deci efectele saline primar și secundar la cataliza acidă sau acido-bazică sunt cauzate de schimbul forței ionice a soluției, ceea ce provoacă schimbul concentrației catalizatorului H_3O^+.

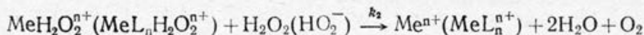
Cataliza prin ioni metalici simpli și complecși. Vom examina ca

exemplu reacţia de descompunere a peroxidului de hidrogen, catalizată de sărurile unor metale tranziţionale sau de combinaţiile lor complexe. Astfel de reacţii sunt bine descifrate şi, în dependenţă de catalizatorul folosit, se realizează mecanismul ion-molecular sau ion-radical.

Mecanismul ion-molecular (la reacţie participă numai ioni şi molecule) poate fi redat prin schema generală



$$Me^{n+}(MeL_n^{n+}) + H_2O_2(HO_2^-) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} MeH_2O_2^{n+}(MeL_nH_2O_2^{n+}) \quad \text{Schema (II.7)}$$



$$MeH_2O_2^{n+}(MeL_nH_2O_2^{n+}) + H_2O_2(HO_2^-) \xrightarrow{k_2} Me^{n+}(MeL_n^{n+}) + 2H_2O + O_2$$

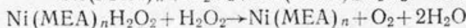
Din schema (II.7) se obţine (pentru cataliza cu ioni metalici):

$$v = \frac{k_1 k_2 [Me^{n+}][H_2O_2]^2}{k_{-1} + k_1[H_2O_2]} \qquad (II.158)$$

deci, viteza de reacţie este proporţională cu $[Me^{n+}]$, iar ordinul de reacţie în raport cu $[H_2O_2]$ descreşte de la 2 la 1. Un astfel de mecanism are loc la cataliza cu complexul de Ni(II) cu monoetanolamină (MEA):

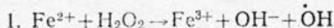


$$Ni(MEA)_n + H_2O_2 \rightleftarrows Ni(MEA)_nH_2O_2 \quad \text{Schema (II.8)}$$

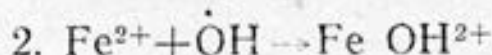


$$Ni(MEA)_nH_2O_2 + H_2O_2 \rightarrow Ni(MEA)_n + O_2 + 2H_2O$$

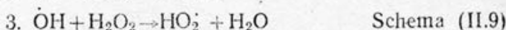
Mecanismul ion-radical (la reacţie participă ioni, molecule şi radicali) poate fi redat de schema care oglindeşte procesul de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen cu ioni de fier(II).



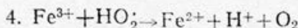
$$1.\ Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \dot{O}H$$



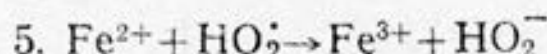
$$2.\ Fe^{2+} + \dot{O}H \rightarrow Fe\,OH^{2+}$$



$$3.\ \dot{O}H + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O \quad \text{Schema (II.9)}$$



$$4.\ Fe^{3+} + HO_2^{\cdot} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$$



$$5.\ Fe^{2+} + HO_2^{\cdot} \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$$

În urma examinării acestei scheme, se poate conchide:

a) Când $[Fe^{2+}]/[H_2O_2] > 2$, în sistem au loc numai etapele 1 şi 2 (procesul nu este de cataliză, are loc oxidarea ionilor de Fe^{2+} în Fe^{3+}).

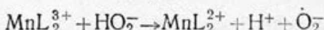
b) Când $1 \cdot 10^4 > [H_2O_2]/[Fe^{2+}] > 200$, în sistem au loc etapele elementare 1, 3, 4, 5. În acest caz are loc descompunerea catalizată a H_2O_2 prin un mecanism ion-radical ciclic. Pentru condiţiile de staţionaritate (folosind metoda concentraţiilor staţionare) se obţine:

$$v = k_1\ [Fe^{2+}]\ [H_2O_2] \qquad (II.159)$$

care corespunde întru totul expresiei determinate experimental.

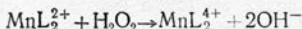
c) Când $200 > [H_2O_2]/[Fe^{2+}] > 0{,}5$, în sistem au loc toate cele cinci etape elementare indicate în schema (II.9). Deseori procesul catalitic de descompunere a peroxidului de hidrogen se desfăşoară ca o reacţie în lanţ liniar. De exemplu, când reacţia este catalizată de ionii complecşi MnL_2^{2+} (L — phenantrolină sau 2,2-dipiridil), procesul decurge printr-o cinetică concordantă cu următorul mecanism de reacţie:

Iniţierea:



$$MnL_2^{3+} + HO_2^- \rightarrow MnL_2^{2+} + H^+ + \dot{O}_2^-$$

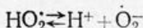
Propagarea:



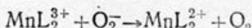
$$MnL_2^{2+} + H_2O_2 \rightarrow MnL_2^{4+} + 2OH^-$$



$$MnL_2^{4+} + H_2O_2 \rightarrow MnL_2^{3+} + HO_2^{\cdot} + H^+$$

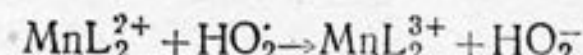


$$HO_2^{\cdot} \rightleftarrows H^+ + \dot{O}_2^- \qquad \text{Schema (II.10)}$$



$$MnL_2^{3+} + \dot{O}_2^- \rightarrow MnL_2^{2+} + O_2$$

Terminarea:



$$MnL_2^{2+} + HO_2^{\cdot} \rightarrow MnL_2^{3+} + HO_2^-$$

Asemenea mecanism (ion-radical) se realizează la descompunerea catalitică omogenă a peroxidului de hidrogen prin bicarbonatul de mangan (vezi pag. 360).

II.1.10. Cataliza eterogenă

Cataliza eterogenă se referă la transformările chimice la interfeţe, de regulă, pe catalizatori solizi (reactanţii şi catalizatorul se găsesc în diferite faze). Deci reacţia se desfăşoară pe suprafaţa catalizatorului prin contactul catalizatorului solid cu reactanţii (gazoşi sau lichizi), din care cauză aceste procese se mai numesc şi reacţii catalitice de contact.

Etapele catalizei eterogene. Etapele catalizei eterogene sau succesiunea proceselor care se produc în cursul reacţiilor catalitice eterogene pot fi schematizate astfel:

a) difuziunea reactanţilor la suprafaţa catalizatorului;

b) adsorbţia moleculelor de reactant pe centrele active ale catalizatorului;

c) reacţia chimică propriu-zisă în stratul adsorbit pe suprafaţa catalizatorului;

d) desorbţia produşilor de reacţie;

e) difuziunea produşilor de reacţie de la suprafaţa catalizatorului spre interiorul fazei gazoase sau lichide.

Domeniile de difuzie şi cinetic. Când viteza de reacţie este limitată de difuziunea reactanţilor spre suprafaţa catalizatorului, se consideră că reacţia se desfăşoară în domeniul de difuzie. Când

viteza de reacţie este limitată de viteza reacţiei chimice propriu-zisă pe suprafaţa catalizatorului, se consideră că reacţia se desfăşoară în domeniul cinetic. Trecerea din domeniul de difuzie în cel cinetic poate fi efectuată prin mărirea vitezei de agitare a soluţiei (în cazul când reactanţii sunt lichizi, iar catalizatorul solid). Din domeniul cinetic în cel de difuzie se poate trece prin micşorarea temperaturii (la micşorarea temperaturii cu zece grade viteza reacţiei chimice descreşte de 2—4 ori, iar viteza de difuzie de 1,1—1,8 ori).

Centrii activi ai catalizatorului. În mod experimental s-a stabilit că anumite substanţe, fiind introduse în mediul de reacţie, reduc sau chiar anulează pe deplin activitatea catalizatorului. Astfel de substanţe se numesc otrăvuri. Pentru a dezactiva (otrăvi) catalizatorul, de regulă, se cere o cantitate de otravă cu mult mai mică decât cea pe care este capabil să o reţină prin adsorbţie catalizatorul. De exemplu, procesul de hidrogenare a etilenei prin cataliză cu cupru metalic se reduce la 90% la adsorbţia a 0,05 cm^3 CO, în timp ce la suprafaţa cuprului cu masa de 100 g pot fi adsorbiţi 10 cm^3 CO. Deci otrăvirea numai a 0,55% din centrele de adsorbţie a cuprului conduce la reducerea activităţii lui cu 90 %. Acest exemplu serveşte drept dovadă că la suprafaţa catalizatorului există centri activi de cataliză, iar acţiunea otrăvurilor se explică prin faptul că ele formează compuşi stabili cu astfel de centri, ceea ce conduce la dezactivarea catalizatorului.

Capacitatea de a otrăvi catalizatorii posedă următoarele substanţe: H_2S, CS_2, SO_2, I_2, Cl_2, Br_2, HCN, CO, AsH_3, PH_3, $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$ ş. a. m. d.

Deoarece adsorbţia otrăvurilor la suprafaţa catalizatorului poate fi reversibilă şi ireversibilă, se deosebeşte otrăvirea ireversibilă şi reversibilă. Otrăvurile se înlătură prin metode fizice, iar deseori şi prin intervenţie chimică mai energică. De exemplu, iodul adsorbit la suprafaţa platinei (la descompunerea peroxidului de hidrogen) se înlătură prin tratarea anodică şi catodică a catalizatorului în soluţie de 0,05 n H_2SO_4, iar oxigenul adsorbit de fier (la sinteza amoniacului) se înlătură prin reducere la apă cu ajutorul hidrogenului).

Viteza de reacţie şi cinetica reacţiilor eterogene. Viteza de reacţie catalitică eterogenă se caracterizează prin cantitatea de substanţă transformată în unitatea de timp la unitatea de suprafaţă a catalizatorului.

$$v = -\frac{dC}{S\,dt} \qquad \text{(II.160)}$$

Viteza de reacţie este direct proporţională cu concentraţia superficială, care poate fi exprimată prin gradul de acoperire θ:

$$v = k'\theta \qquad \text{(II.161)}$$

sau

$$-\frac{dC}{dt} = k\theta \qquad \text{(II.162)}$$

unde $k=k'S$ (deoarece la o reacție concretă suprafața catalizatorului este constantă).

Pentru o reacție, în care reactanții sunt substanțe gazoase, iar catalizatorul este solid (când viteza este limitată de reacția chimică propriu-zisă, iar produșii de reacție nu complică procesul), înlocuind în (II.162) θ din ecuația izotermei lui Longmuir

$$\left(\theta=\frac{kP}{1+KP}\right)$$

viteza de reacție se poate scrie:

a) Când reacționează o substanță:

$$v=-\frac{dP_A}{dt}=k\frac{KP_A}{1+KP_A}=\frac{k^*P_A}{1+KP_A} \qquad (II.163)$$

unde: k^* — constanta de viteză aparentă; K — coeficientul de adsorbție.

b) Când reacționează două substanțe:

$$v=-\frac{dP_A}{dt}=-\frac{dP_B}{dt}=k\frac{K_A P_A K_B P_B}{(1+K_A P_A+K_B P_B)^2} \qquad (II.164)$$

Din (II.163) rezultă că la presiuni comparativ mari $KP_A \gg 1$, iar

$$-\frac{dP_A}{dt}=k \qquad (II.165)$$

Valoarea vitezei devine maximă, nu depinde de presiune (ordinul de reacție este zero) și este egală numeric cu constanta de viteză reală.

Când $KP_A \ll 1$ (la presiuni mici), din (II.163) se obține:

$$-\frac{dP_A}{dt}=k^*P_A \qquad (II.166)$$

In acest caz ordinul de reacție este egal cu unitatea. Valorile k, k^* și K pot fi determinate prin metoda grafică, prezentând mai întâi (II.163) sub forma liniarizată:

$$1/v=\frac{1}{k}+\frac{1}{kKP} \qquad (II.167)$$

din dependența $1/v=f\,(1/P)$ — figura II.18, *a* sau $v=f\,(P)$ — figura II.18, *b*.

Cinetica reacțiilor eterogene în sisteme deschise. In sistemele deschise (reacții în torent) cinetica reacțiilor catalitice eterogene monomoleculare, când reactantul se găsește în stare gazoasă (la presiune constantă), este descrisă de ecuația obținută de Frost și Balandin:

$$\overline{V}\ln\frac{1}{1-y}=\alpha+\beta\overline{V}y \qquad (II.168)$$

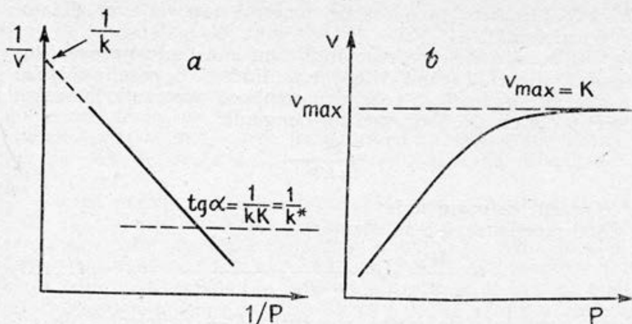


Fig. II.18. Determinarea grafică a valorilor *k*, *k** (*a*) și *K* (*b*)

unde: $\overline{V}$ — viteza de introducere a reactantului în reactor în unitatea de timp în raport cu unitatea de volum a catalizatorului; *y* — gradul de conversie, α și β — constante caracteristice cinetice pentru procesul care se examinează (constanta α este direct proporțională cu suprafața generală superficială a catalizatorului și constanta de viteză a reacției superficiale; constanta β caracterizează coeficienții de adsorbție ai substanțelor).

Valorile α și β pot fi determinate prin metoda grafică, deoarece ecuația (II.168) reprezintă o dreaptă (figura II.19). Panta dreptei este egală cu β, iar $\alpha = \overline{V} \ln \frac{1}{1-y}$, când $y = 0$.

Pentru o reacție de ordinul unu A→B (de exemplu $CH_3COCH_3 \rightarrow CO + C_2H_6$):

în condiții statice

$$k^* = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-y} \quad \text{(II.169)}$$

iar într-un sistem deschis

$$k^* = \frac{V}{a} \ln \frac{1}{1-y} \quad \text{(II.170)}$$

unde: *V* — volumul gazului care trece prin reactor în unitatea de timp; *a* — volumul reactorului (este o constantă pentru reactorul dat).

Dependența constantei de viteză de temperatură este exprimată de ecuația lui Arrhenius (II.79). Deci, determinând valorile *k** (II.170) la diferite temperaturi, prin metoda grafică (figura II.11), se obține valoarea energiei de activare aparentă a reacției *E**.

Energia de activare aparentă și reală. Experimental, la studie-

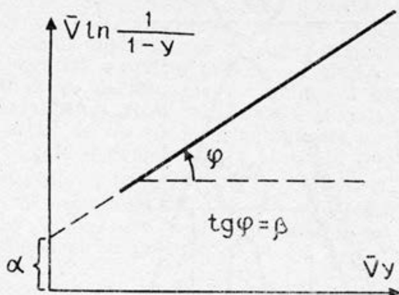


Fig. II.19. Determinarea grafică a valorilor α şi β

rea procesului de cataliză eterogenă se determină constanta de viteză aparentă k^*. Deci ecuaţia lui Arrhenius va fi:

$$\frac{d \ln k^*}{dt} = \frac{E^*}{RT^2} \tag{II.171}$$

unde E^* reprezintă energia de activare aparentă. Din (II.163) rezultă:

$$k^* = k\ K \tag{II.172}$$

sau

$$k^* = k\ k_1/k_2 \tag{II.173}$$

unde: k_1 — constanta de adsorbţie; k_2 — constanta de desorbţie.

Dependenţa constantelor k, k_1 şi k_2 de temperatură poate fi reprezentată prin următoarele expresii:

$$k = Ce^{-Ea/RT} \tag{II.174}$$

$$k_1 = C_1/\sqrt{T} \tag{II.175}$$

$$k_2 = C_2\ e^{-\lambda/RT} \tag{II.176}$$

unde: C, C_1 şi C_2 — factorii preexponenţiali, λ — căldura de adsorbţie a complexului activat.

Considerând că k_1, practic, nu depinde de temperatură, şi introducând (II.174), (II.175), (II.176) în (II.173), la logaritmare şi diferenţiere după temperatură se obţine:

$$\frac{d \ln k^*}{dT} = \frac{E_a - \lambda}{RT^2} \tag{II.177}$$

Din (II.177) şi (II.171) rezultă:

$$E^* = E_a - \lambda \tag{II.178}$$

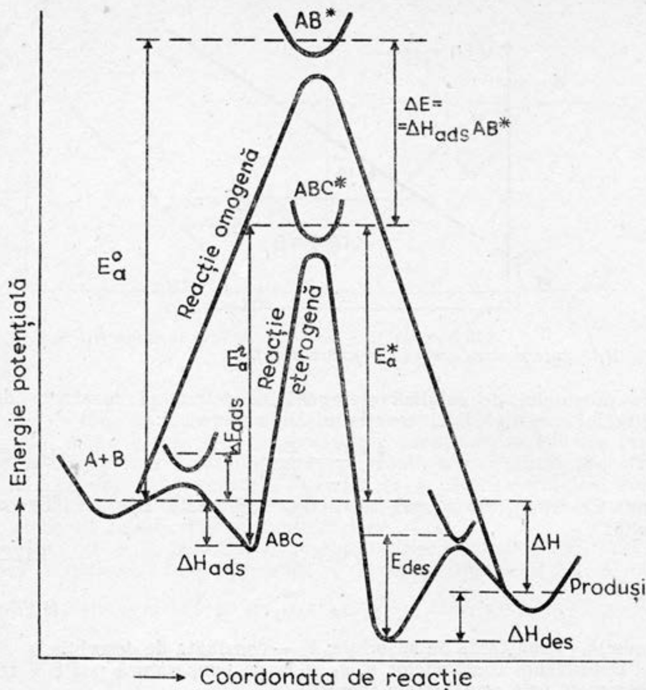
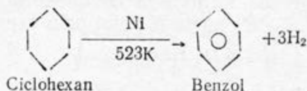


Fig. II.20. Profilul energetic al reacției A+B→Produși necatalizate și catalizate prin catalizatorul *C*: E_a^0— energia de activare a reacției omogene; E_a^r — energia de activare reală a reacției catalizate; E_a^* — energia de activare aparentă

Deci, energia de activare aparentă se deosebește de cea reală prin căldura de adsorbție a complexului activat λ. Evoluția sistemului de la starea inițială (reactanți) la starea finală (produși de reacție) poate fi redată cu ajutorul diagramei energie potențială— coordonată de reacție (figura II.20).

Noțiuni de teorii ale centrilor activi în cataliza eterogenă. Teoria multipletelor elaborată de A. A. Balandin (1929) este bazată pe două principii: principiul corespondenței geometrice sau de structură și principiul corespondenței energetice. Esența principiului corespondenței geometrice rezultă din următoarea premisă a multi-

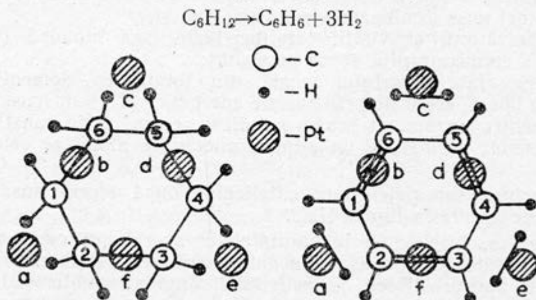
pletelor: centrul activ catalitic constă dintr-un număr determinat de centri de adsorbţie (multiplet) dispuşi în corespondenţă geometrică cu atomii din molecula ce suferă transformarea catalitică. Baza experimentală a acestui principiu a alcătuit-o rezultatele studierii reacţiilor de dehidrogenare catalitică a hidrocarburilor naftenice pe catalizatori de nichel, platină şi paladiu suportaţi. S-a stabilit că astfel de reacţii de dehidrogenare au loc numai pe catalizatorii la care distanţele dintre atomi în reţeaua cristalină au valori în intervalul 2,77 Å (Pt)—2,49 Å (Ni). De rând cu aceasta s-a stabilit că reacţiile au loc numai pentru ciclurile naftenice formate din şase atomi, care în urma procesului pot să se transforme în cicluri aromatice. De exemplu:



Deci centrii activi din atomi sau ioni formează, conform presupunerilor lui Balandin, pe suprafaţa catalizatorului anumite aranjamente geometrice bine definite, pe care sunt adsorbite moleculele reactanţilor cu structură corespunzătoare. Numai în aşa caz va avea loc reacţia catalitică. Grupele de atomi superficiali activi se numesc multiplete (când grupul conţine doi atomi activi — se numeşte dublet, trei — triplet, şase — sextet şi în general — multiplet).

De exemplu, dehidrogenarea ciclohexanului pe un centru sextet schematic se poate reda astfel (vezi figura II.21):

$$C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$$



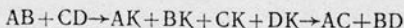
Fg. II.21. Schema dehidrogenării ciclohexanului pe un centru sextet

Esenţa principiului corespondenţei energetice constă în corespondenţa energiilor de legătură a atomilor în moleculele reactanţilor, produşilor şi în complexul multiplet. De exemplu, în reacţia:



$$AB + CD \rightarrow AC + BD,$$

care se desfăşoară după schema



$$AB + CD \rightarrow AK + BK + CK + DK \rightarrow AC + BD$$

suma energiilor de legătură a legăturilor, care se rup sau se formează în substanţele iniţiale, poate fi scrisă sub forma:

$$S = \Delta H_{AB} + \Delta H_{CD} + \Delta H_{AC} + \Delta H_{BD} \qquad (II.179)$$

iar suma energiilor de legătură a atomilor cu catalizatorul va fi:

$$q = \Delta H_{AK} + \Delta H_{BK} + \Delta H_{CK} + \Delta H_{DK} \qquad (II.180)$$

Efectul termic al etapei de formare a complexului multiplet ΔH_1 şi de descompunere a lui ΔH_2 poate fi redat prin expresiile:

$$\Delta H_1 = \Delta H_{AB} + \Delta H_{CD} - q \qquad (II.181)$$

$$\Delta H_2 = q - \Delta H_{AC} - \Delta H_{BD} \qquad (II.182)$$

Efectul catalitic maxim va fi când $\Delta H_1 = \Delta H_2$ sau când $q = 1/2\ S$ (suma energiilor de legătură a atomilor cu catalizatorul trebuie să fie egală cu semisuma energiilor de legătură a atomilor în moleculele reactanţilor). Când valoarea q este mai mare sau mai mică decât $1/2\ S$, creşte energia de activare (efectul termic) a uneia din stadii a procesului de cataliză (etapa de formare sau de descompunere a complexului multiplet) şi viteza globală de reacţie scade.

Teoria ansamblelor active propusă de N. I. Kobozev (1939) este aplicabilă în cazul catalizatorilor depuşi pe suport. La baza teoriei au fost puse următoarele premise:

a) purtătorul activităţii catalitice este faza atomică (precristalină) a catalizatorului depus pe suport;

b) suprafaţa suportului constă din totalitatea domeniilor de migrare liberă, separate prin bariere energetice şi geometrice.

c) pentru un anumit proces catalizat centrul activ constă dintr-un ansamblu format de un anumit număr de atomi ai catalizatorului.

Structura suprafeţei unui catalizator după teoria ansamblelor este reprezentată în figura II.22.

Spre deosebire de teoria multipletelor, teoria ansamblelor active dă posibilitate de a calcula, din date experimentale, numărul domeniilor de migrare liberă Z_0, activitatea unui ansamblu n-atomic şi numărul de atomi într-un centru activ n. Expresiile corespunzătoare se obţin pornind de la ecuaţiile care reprezintă activităţile globală A_n şi specifică a_n ale ansamblelor active n atomice (prin folosirea numărului de atomi N de catalizator depuşi la suprafaţa unui gram de suport).

$$A_n = r_n Z_0 \frac{1}{n!} \left(\frac{N}{Z_0}\right)^n e^{-N/Z_0} \qquad (II.183)$$

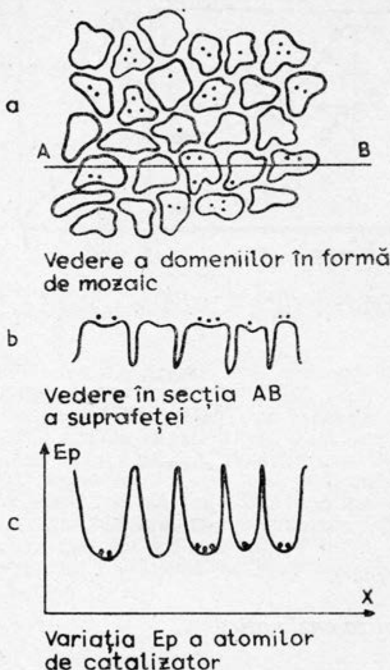


Fig. II.22. Structura suprafeței unui catalizator după teoria ansamblelor

$$a_n = \frac{A_n}{N} = r_n \frac{1}{n!}\left(\frac{N}{Z_0}\right)^{n-1} e^{-N/Z_0} \qquad \text{(II.184)}$$

unde: Z_0 — numărul domeniilor de migrare liberă de pe suprafața unui gram de suport; r_n — activitatea unui ansamblu n atomic.

Experimental s-a stabilit că dependența activității catalitice globale și specifice de numărul de atomi N de catalizator depuși la suprafața unui gram de suport (sau de gradul de acoperire α) reprezintă un maximum (figura II.23). Deci din ecuațiile diferențiale

$$\frac{dA_n}{dN} \text{ și } \frac{da_n}{dN}$$

la maximum se obține:

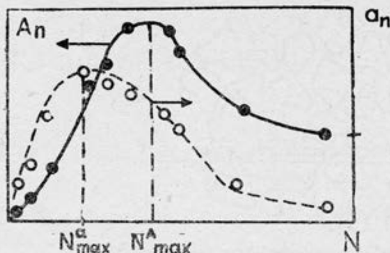


Fig. II.23. Dependenţele $A_n=f(N)$ şi $a_n=f(N)$

$$n=\frac{N_{A,\,max}}{N_{A,\,max}-N_{a,\,max}} \qquad (II.185)$$

şi

$$Z_0=N_{A,\,max}-N_{a,\,max} \qquad (II.186)$$

Introducând valorile n şi Z_0 în (II.184) sau (II.183), poate fi calculată şi activitatea unui ansamblu n atomic r_n.

II.1.11. Cataliza enzimatică

Reacţiile catalitice la care catalizatorii poartă nume de enzime se numesc enzimatice. Enzimele sunt produşi ai organismelor vii şi prezintă nişte substanţe macromoleculare formate dintr-un suport proteic, pe care este fixată o grupă prostetică (care, de regulă, joacă rolul determinant în acţiunea catalitică a enzimei). Acţiunea catalitică a enzimelor are loc în mediul apos, la temperatura corpurilor vii. Enzimele se caracterizează printr-o mare eficienţă şi specificitate. De exemplu, 1 mol de enzimă care poartă numele de catalază descompune într-o secundă $2\cdot10^5$ mol H_2O_2, care se formează în organismele vii. Ca exemplu de specificitate poate servi enzima ureaza, care activează hidroliza ureei, dar nu exercită nici o acţiune asupra derivaţilor ei. Activitatea catalitică a enzimelor în mare măsură depinde de pH-ul mediului, deoarece grupele acido-bazice ale enzimei la cataliză trebuie să capete o anumită stare de ionizare şi deci fiecare enzimă are un pH optim de acţiune. O proprietate caracteristică a enzimelor este şi marea sensibilitate faţă de variaţiile de temperatură (încălzite peste o anumită temperatu-

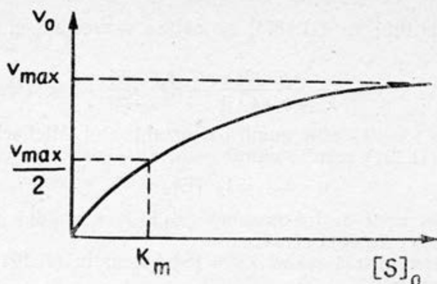


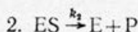
Fig. II.24. Variaţia vitezei iniţiale de reacţie cu concentraţia substratului

ră, îşi pierd activitatea. De regulă, scăderea activităţii enzimelor începe de la 308 K).

Cinetica şi mecanismul de reacţie. Vom examina un caz din cele mai simple, când enzima E catalizează transformarea unei singure substanţe (substratul S). La astfel de proces viteza de reacţie, când concentraţia enzimei este fixată, mai întâi creşte direct proporţional cu concentraţia substratului, iar începând cu 0 $[S]_0$ capătă o valoare maximă, care rămâne constantă o dată cu mărirea ulterioară a concentraţiei substratului (figura II.24). Cinetica reacţiilor enzimatice poate fi explicată pe baza mecanismului propus de Michaelis şi Menten (1913):



$$1.\ E+S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} ES \qquad \text{Schema (II.12)}$$



$$2.\ ES \xrightarrow{k_2} E+P$$

unde: ES — o combinaţie activă intermediară (compus complex); P — produsul de reacţie.

Viteza de reacţie

$$v=k_2\ [ES] \qquad (II.187)$$

La condiţiile de staţionaritate

$$\frac{d[ES]}{dt}=k_1\ [E]\ [S]-k_{-1}\ [ES]-k_2\ [ES]=0 \qquad (II.188)$$

Ţinând cont de faptul că

$$[E]_0=[E]+[ES] \qquad (II.189)$$

şi introducând (II.189) în (II.188), pentru [ES] se obţine:

$$[ES]=\frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1}+k_2+k_1[S]} \qquad (II.190)$$

Introducând (II.190) în (II.187), se obține expresia pentru viteza de reacție:

$$v=\frac{k_1k_2[E]_0[S]}{k_{-1}+k_2+k_1[S]}=\frac{k_2[E]_0[S]}{K_m+[S]} \quad (II.191)$$

unde $K_m=(k_{-1}+k_2)/k_1$ este numită constanta lui Michaelis. Când $[S]\gg K_m$, din (II.191) rezultă că

$$v=v_{max}=k_2\ [E]_0 \quad (II.192)$$

deci viteza de reacție devine maximă (v_{max}), iar ordinul de reacție în raport cu $[S]_0$ este egal cu zero.

Pentru viteza inițială (când $[S]=[S]_0$) ecuația (II.191) se poate scrie sub forma:

$$v=\frac{k_2[E]_0}{(K_m/[S]_0)+1} \quad (II.193)$$

Deci, când $[S]_0=K_m$, atunci

$$v_0=k_2\ [E]_0/2 \quad (II.194)$$

sau

$$v_0=v_{max}/2 \quad (II.195)$$

Astfel din graficul care reprezintă dependența vitezei de reacție de concentrația substratului se pot determina viteza maximă v_{max} și constanta lui Michaelis K_m (figura II.24). Ecuația (II.193) poate fi scrisă sub forma:

$$v_0=\frac{V_{max}}{(K_m/[S]_0)+1} \quad (II.196)$$

sau

$$1/v_0=\frac{1}{v_{max}}+\frac{K_m}{v_{max}}\cdot\frac{1}{[S]_0} \quad (II.197)$$

Cunoscând valorile v_{max}, din ecuația (II.194) se determină și constanta k_2.

Capitolul II.2

LUCRĂRI DE LABORATOR

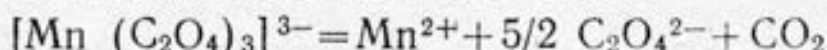
A. Studierea cineticii reacţiilor chimice

Scopul lucrărilor: determinarea vitezei de reacţie, a ordinului de reacţie, a timpului de înjumătăţire, a constantei de viteză şi a energiei de activare.

Lucrarea 1

Studierea reacţiei de descompunere a ionilor complecşi $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$

Ionii complecşi $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ în soluţii apoase se descompun prin formarea ionilor de Mn^{2+}, $C_2O_4^{2-}$ şi dioxid de carbon. Aceasta este o reacţie ireversibilă de ordinul unu. Ecuaţia chimică generală a acestei reacţii poate fi scrisă sub forma:



$$[Mn(C_2O_4)_3]^{3-} = Mn^{2+} + 5/2\ C_2O_4^{2-} + CO_2$$

Deoarece ionii complecşi $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ dau soluţiei o culoare cafenie-deschis ($\lambda_{max}=440$ nm), iar produşii de reacţie sunt incolori, pentru studierea procesului de descompunere a $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ poate fi aplicată metoda spectrofotometrică. Experimental se stabileşte valoarea densităţii optice a soluţiei A (sau variaţia densităţii optice ΔA) în decursul reacţiei (la diferite intervale de timp Δt). Aceste date experimentale prezentate sub formă grafică ($A=f(t)$) reprezintă curba cinetică a procesului studiat. Pentru calculul vitezei de reacţie se foloseşte expresia:

$$v = \frac{\Delta A}{\Delta t \cdot \varepsilon \cdot l} \qquad \text{(II.198)}$$

unde $\varepsilon=70$ l/mol·cm, iar constanta de viteză:

$$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{A_0}{A} \qquad \text{(II.199)}$$

unde A_0 şi A sunt densităţile optice ale soluţiei la începutul reacţiei şi, corespunzător, la timpul t (densitatea optică a soluţiei fiind direct proporţională cu concentraţia ionului $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$). Densitatea optică a soluţiei reactantului se determină cu ajutorul fotocolorimetrului (sau spectrofotometrului).

Colorimetrul fotoelectric de concentraţii CFC-2. Aspectul exte-

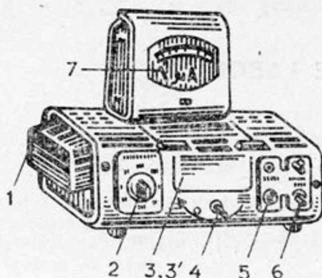


Fig. II.25. Aspectul exterior al colorimetrului fotoelectric CFC-2: *1* — sursă de lumină; *2* — mâner de introducere a filtrelor de lumină; *3* — secție de cuve; *3'* — capac al secției de cuve; *4* — mâner de introducere a cuvelor cu soluție de cercetat sau cu soluție de etalon (sau probă martor); *5* — mâner «Sensibilitatea»; *6* — mâner de reglare a aparatului la 100% trecere; *7* — microampermetru

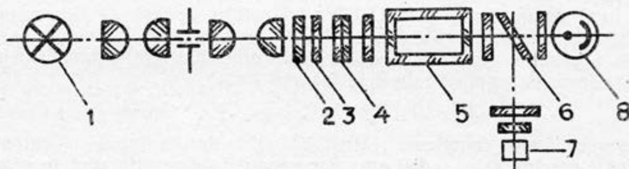


Fig. II.26. Schema optică a colorimetrului fotoelectric CFC—2: *1* — sursă de lumină; *2* — filtru de lumină de protecție; *3* — filtru de lumină neutral; *4* — filtru de lumină cu culori; *5* — cuvă cu soluția de cercetat sau cu soluția etalon; *6* — clin (placă) care împarte fluxul luminos în două fascicole; *7* — fotodiodă; *8* — fotoelement.

rior al colorimetrului fotoelectric CFC-2 și schema optică sunt prezentate în figurile II.25 și II.26.

*Modul de efectuare a măsurătorilor la colorimetrul fotoelectric CFC-2**

I. Alegerea filtrului de lumină. Filtrele de lumină se aleg pornind de la valoarea lungimii de undă, care corespunde maximului de absorbție λ_{max}, nm, pentru substanța cercetată și caracteristicile spectrale ale filtrelor de lumină ale colorimetrului CFC-2 (tabelul II.3).

---

* Schema și ordinea de lucru la spectrofotometre sunt prezentate în cartea: *M. I. Bulatov, I. A. Kalinkin.* Prakticeskoe rukovodstvo po fotometriceskim metodam analiza. L., 1986. S. 169.

Tabelul II.3. Caracteristicile spectrale ale filtrelor de lumină ale colorimetrului fotoelectric CFC-2

Marcarea pe disc	Marcarea filtrului de lumină	Lungimea de undă care corespunde valorii maxime de trecere, nm	Semilățimea bandei de trecere, nm
1	2	3	4
1	315	315±5	35±15
2	364	364±5	25±10
3	400	400±5	45±10
4	440	440±10	40±15
5	490	490±10	35±10
6	540	540±10	25±10
7	590	590±10	25±10
8	670	670±5	20±5
9	750	750±5	20±5
10	870	870±5	25±5
11	980	980±5	25±5

De exemplu, când λ_{max} pentru substanța cercetată este de 490 nm, se alege filtrul de lumină cu marcarea 490. Iar când valoarea λ_{max} nu corespunde întocmai marcării filtrului de lumină, se alege aceea care este mai aproape de valoarea λ_{max} (de exemplu, când $\lambda_{max}=$ $=500$ nm, se alege filtrul de lumină cu marcarea 490, deoarece valoarea 500 este mai aproape de valoarea 490 decât de 540).

II. Alegerea cuvei. Cuva se alege în așa mod, încât densitatea optică a soluției substanței cercetate să capete valorile de la 0,4 până la 0,6 (în acest caz greșeala măsurătorilor nu întrece 1 %).

La studierea cineticii reacțiilor chimice densitatea optică a soluției se schimbă continuu. În cazul când densitatea optică a soluției este mare, se alege o cuvă cu lungime mică, iar când valoarea densității optice a soluției este mică, se alege cuva cu lungime mare.

Aparatele CFC-2 sunt completate cu următoarele cuve:

Lungimea cuvei, mm	50	30	20	10	5	3	1
Volumul cuvei, cm^3	20	14	9	5	2,3	1,4	0,5

III. Modul de efectuare a măsurătorilor la determinarea concentrațiilor substanței (vezi figura II.25). 1. **Pregătirea aparatului de lucru.**

a) Aparatul se conectează la rețeaua de curent, iar măsurătorile se încep după 15—20 min (necesare pentru stabilizarea aparatului). În acest timp secția de cuve *3* trebuie să fie deschisă.

b) Introducem filtrul de lumină colorat necesar pentru măsurare (cu ajutorul mânerului *2*).

c) Se stabilește sensibilitatea minimă a colorimetrului. Pentru

aceasta mânerul *5* se introduce în poziţia *1*, iar mânerul *6* în poziţia extremă din stânga.

d) Înainte de a efectua măsurătorile şi la comutarea fotoreceptorilor (prin intermediul mânerului *5*) se verifică stabilirea arătătorului microampermetrului la *O* după scara de trecere *T*, când capacul secţiei de cuve este deschis. La deplasarea arătătorului de la poziţia *O*, el se aduce la «zero» prin intermediul potenţiometrului «zero».

2. **Măsurarea densităţii optice (vezi figura II.25).**

a) În secţia de cuve *3*, în calea fasciculului luminos se plasează cuva cu soluţie etalon.

b) Se închide capacul secţiei de cuve *3'*;

c) Cu ajutorul mânerelor *5* («Sensibilitatea») şi *6* (stabilire 100 «Aproximativ» şi «Precis») se stabileşte diviziunea 100 la scara colorimetrului.

d) Prin învârtirea mânerului *4* cuva cu soluţie etalon se schimbă prin cuva cu soluţie de cercetat (ambele cuve sunt de aceleaşi dimensiuni).

e) După scara colorimetrului *D* se citeşte densitatea optică a soluţiei.

f) Măsurătorile se efectuează de 3—5 ori şi se determină valoarea medie a densităţii optice a soluţiei cercetate.

Modul de lucru

Reactivii: $KMnO_4$ (0,02 mol/l), $MnSO_4$ (0,2 mol/l); $H_2C_2O_4$ (0,2 mol/l). La amestecarea acestor reactanţi de anumite concentraţii (prezentate în continuare) în soluţii apoase se obţin ionii complecşi $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$.

Aparatele şi instalaţia: fotocolorimetrul şi instalaţia, care include vasul de reacţie, agitatorul magnetic şi termostatul (figura II.27).

I. Determinarea vitezei de reacţie. Amestecul de reacţie, care conţine concentraţiile necesare de $KMnO_4$, $MnSO_4$ şi $H_2C_2O_4$ (variantele posibile se propun în continuare), se introduc într-un vas termostatat (temperatura de la 298 K până la 313 K este indicată de profesor), figura II.27.

Varianta I. În vas se introduc succesiv 2 ml de $MnSO_4$ de concentraţia 0,2 mol/l (concentraţia în mediul de reacţie de $MnSO_4$ va fi 0,02 mol/l, deoarece volumul general al amestecului este de 20 ml), 14 ml de $H_2C_2O_4$ de concentraţie 0,2 mol/l, după care se pun în funcţiune agitatorul magnetic şi termostatul (temperatura este indicată de profesor). După termostatarea acestui amestec în decursul a 10—15 min se adaugă 4 ml de $KMnO_4$ de concentraţia 0,02 mol/l. Momentul în care se adaugă soluţia de $KMnO_4$, se consideră începutul reacţiei, punându-se în funcţiune cronometrul. Peste fiecare 1—2 min în decursul reacţiei din vasul de reacţie se iau probe cu ajutorul pipetei, care se introduc într-o cuvă de 10 mm (sau de 5 mm, în dependenţă de concentraţia iniţială a reactantului, ast-

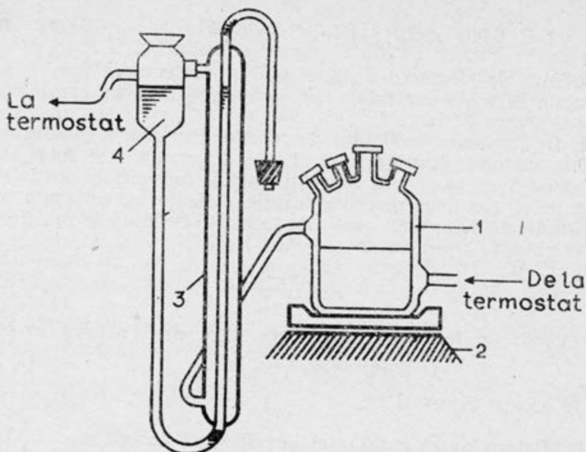


Fig. II.27. Schema instalaţiei pentru studierea cineticii reacţiilor în fază lichidă: *1* — vas de reacţie termostatat; *2* — agitator magnetic; *3* — biuretă gradată; *4* — vas comunicant

fel încât valoarea densităţii optice măsurate să fie în limitele $0,8 < A < 1,4$) şi cu ajutorul fotocolorimetrului (cu folosirea filtrului albastru de lumină — $\lambda = 440$ nm) se determină valoarea densităţii optice. După măsurarea densităţii optice soluţia din cuvă se varsă înapoi în vasul unde are loc reacţia. Experienţa se întrerupe, când densitatea optică a soluţiei devine mai mică de 0,1 unităţi. Datele obţinute se introduc în tabelul II.4. Aceste date se prezintă şi în formă grafică ($A = f(t)$).

Viteza de reacţie se calculează pe baza variaţiei densităţii optice a soluţiei în pirmele 4 min de la începutul reacţiei prin folosirea expresiei (II.198).

*Varianta II**. $[MnSO_4] = 0,15$ mol/l ($[MnSO_4]$ în mediul de reacţie şi, corespunzător, concentraţia iniţială a ionilor $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ va fi 0,015 mol/l); $[H_2C_2O_4] = 0,15$ mol/l; $[KMnO_4] = 0,015$ mol/l.

Varianta III. $[MnSO_4] = 0,1$ mol/l ($[MnSO_4]$ în mediul de reacţie va fi 0,01 mol/l); $[H_2C_2O_4] = 0,1$ mol/l, $[KMnO_4] = 0,01$ mol/l.

Varianta IV. $[MnSO_4] = 0,075$ mol/l ($[MnSO_4]$ în mediul de reacţie va fi 0,0075 mol/l); $[H_2C_2O_4] = 0,075$ mol/l; $[KMnO_4] = 0,0075$ mol/l.

Varianta V. $[MnSO_4] = 0,05$ mol/l ($[MnSO_4]$ în mediul de re-

* Se îndeplinesc variantele numite de profesor.

acție va fi 0,005 mol/l); $[H_2C_2O_4]=0,05$ mol/l; $[KMnO_4]=0,005$ mol/l.

Ordinea de efectuare a experienței și prelucrarea datelor experimentale la toate variantele este aceeași (ca și în cazul descris mai sus pentru varianta I).

II. Determinarea ordinului de reacție. Experiența se efectuează conform metodei descrise în p. 1. Se determină mai întâi viteza de reacție (vezi p. I) la, cel puțin, două concentrații inițiale ale reactantului (se folosesc concentrațiile indicate în, cel puțin, două dintre cele cinci variante analizate în p. I). Ordinul de reacție poate fi calculat folosind metoda lui van't Hoff:

$$n=\frac{\lg v_2-\lg v_1}{\lg C_2-\lg C_1} \qquad (II.200)$$

sau metoda grafică corespunzătoare, care are la bază expresia:

$$\lg v=\lg k+n \lg C \qquad (II.201)$$

($n=\text{tg}\ \alpha$, vezi figura II.2).

III. Determinarea constantei de viteză. Folosind modul descris în p. I și rezultatele obținute pentru varianta numită de profesor (una din cele aduse în p. I), se calculează constanta de viteză

$$k=\frac{2,3}{t}\lg\frac{A_0}{A} \qquad (II.202)$$

pentru toate valorile densității optice determinate experimental (vezi tabelul II.4). După valorile obținute ale constantelor se calculează constanta medie k_m. Constanta medie se determină și prin metoda grafică (se reprezintă dependența $\lg\frac{A_0}{A}=f(t)$). În acest caz $k=$ $=2,303\ \text{tg}\ \alpha$).

IV. Determinarea timpului de înjumătățire. Se efectuează experiența ca și în cazul descris în p. I pentru una (sau mai multe) din concentrațiile alese ale reactanților (varianta este indicată de profesor). Rezultatele se prezintă sub forma grafică ($A=f(t)$) din care se determină timpul de înjumătățire τ ca timp în care concentrația inițială a reactantului $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ se reduce la jumătate ($t=\tau$, când $A=A_0/2$). Timpul de înjumătățire se calculează și prin folosirea expresiei:

$$\tau=\frac{2,303\lg 2}{k} \qquad (II.203)$$

(deoarece reacția este ireversibilă de ordinul unu). Valoarea constantei de viteză se calculează la fel ca și în cazurile analizate în p. III sau se folosește mărimea obținută după efectuarea calculelor p. III (pentru aceleași concentrații ale reactantului).

V. Determinarea energiei de activare. Pentru determinarea energiei de activare reacția de descompunere a ionilor de oxalat de

mangan (folosind concentrațiile aduse în unul din variantele descrise în p. I. după indicația profesorului) se execută la trei (sau două) temperaturi (de la 298 până la 313 K) numite de profesor. Se folosește ordinea de efectuare a experienței descrise în p. I. Din datele experimentale se calculează mai întâi valorile k_m la temperaturile date, iar apoi și E_a, folosind expresia (II.81):

$$E_a = \frac{2{,}3RT_1T_2 \lg (k_2/k_1)}{T_2 - T_1}$$

unde k_2 și k_1 sunt constantele medii de viteză la temperaturile T_2 și, corespunzător, T_1. Când viteza de reacție (constanta de viteză) se determină la trei (sau mai multe temperaturi), pentru determinarea E_a se folosește metoda grafică ($E_a = -2{,}303\ R$ tg α, figura II.11).

VI. Evaluarea erorilor de măsurare. Erorile relative pot fi calculate cu ajutorul expresiilor:

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{2\,\Delta A}{A_2 - A_1} + \frac{2\,\Delta t}{t_2 - t_1} \qquad \text{(II.204)}$$

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta A}{A_0\, 2{,}3 \lg A_0/A} + \frac{\Delta A}{A\, 2{,}3 \lg A_0/A} \qquad \text{(II.205)}$$

$$\frac{\Delta E}{E} = \pm \left[\frac{1}{\ln k_2/k_1} \left(\frac{\Delta k_1}{k_1} + \frac{\Delta k_2}{k_2} \right) + \frac{(T_1^2 + T_2^2)\,\Delta T}{(T_2 - T_1)\,T_1 T_2} \right. \qquad \text{(II.206)}$$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.4. Viteza de reacție (pentru fiecare experiență)
Concentrația reactanților:

... ml soluție de $MnSO_4$ cu concentrația ... mol/l (concentrația în mediul reactant este de ... mol/l);
... ml soluție de $H_2C_2O_4$ cu concentrația de ... mol/l;
... ml soluție $KMnO_4$ cu concentrația de ... mol/l;
Temperatura = ... K.

t, s	A	v, $\frac{mol}{l \cdot s}$	$\lg \frac{A_0}{A}$	$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{A_0}{A}$	k_m		$k_m + \Delta k_m$	τ	
					calc.	graf.		calc.	graf.

Se trasează graficele $A = f(t)$; $\lg \frac{A_0}{A} = f(t)$.

Tabelul II.5. Ordinul de reacție

$[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$, mol/l	
v, $\frac{mol}{l \cdot s}$	

Se trasează graficul $\lg v = f \lg (C)$.

Tabelul II.6. Energia de activare

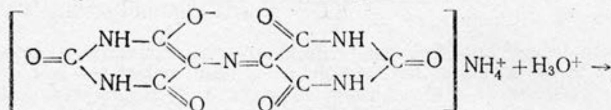
T_1	k_1	T_2	k_2	T_3	k_3	E_a		$E_a+\Delta E_a$
						calc.	graf.	

Se trasează graficul $\lg k=f(1/T)$.

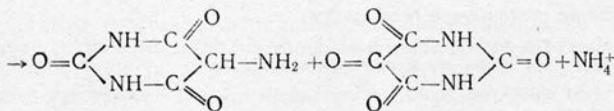
Lucrarea 2

Studierea reacţiei de descompunere a murexidului în mediu acid

În mediu acid murexidul se descompune:



Murexid



Uramil Aloxan

Viteza de reacţie a acestui proces în mediu acid se descrie cu o ecuaţie cinetică caracteristică pentru reacţii de ordinul unu:

$$v=kC_m \qquad \text{(II.207)}$$

unde: C_m — concentraţia murexidului; k — constanta aparentă de viteză, care include şi concentraţia H^+:

$$k=k_0\ C_{H^+} \qquad \text{(II.208)}$$

(În mediu acid $C_{H^+} \gg C_m$ şi deci schimbul concentraţiei ionilor H^+ în decursul reacţiei poate fi neglijat, iar valoarea C_{H^+}, inclusă ca parte componentă a constantei k).

Din (II.208) rezultă că k_0 este constanta reală de viteză egală cu k, când $C_{H^+}=1$ mol/l.

Soluţia apoasă de murexid are culoare violetă, iar produşii (ura-

milul și aloxanul) sunt incolori. Deci pentru studiul cinetic al reacției de descompunere a murexidului poate fi aplicată metoda spectrofotometrică (descrisă în lucrarea 1).

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: fotocolorimetrul și instalația care include vasul pentru efectuarea reacției, agitatorul magnetic și termostatul (figura II.27), murexid ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/l), HCl (0,1 mol/l).

I. Determinarea vitezei de reacție. Se pregătește colorimetrul pentru a efectua măsurătorile (ordinea este descrisă în lucrarea 1).

Varianta I. În vasul termostat (figura II.27) se introduc succesiv 2 ml de murexid cu concentrația de $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l (concentrația în mediul de reacție a murexidului va fi de $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, deoarece volumul amestecului de reacție este de 20 ml), 17,0 ml de apă bidistilată, apoi se pun în funcțiune termostatul (temperatura poate fi de la 298 până la 313 K și este indicată de profesor) și agitatorul magnetic. După termostatarea amestecului timp de 10—15 min, se adaugă 1,0 ml HCl cu concentrația de 0,1 mol/l. Acest moment se consideră începutul reacției (se introduce în funcțiune cronometrul). La intervale egale de timp (2 min) cu ajutorul pipetei se iau probe din vasul de reacție, se introduc în cuva cu grosimea de 10 mm și cu ajutorul fotocolorimetrului (se folosește filtrul de lumină verde $\lambda = 540$ nm) se determină densitatea optică a soluției (schema optică și ordinea de efectuare a măsurătorilor cu fotocolorimetrul sunt descrise în lucrarea 1). Reacția se întrerupe, când valoarea densității optice este mai mică de 0,1 unități. Datele experimentale se prezintă în tabel și în mod grafic (la fel ca în lucrarea 1).

Viteza de reacție se calculează, folosind expresia (II.198) (pentru murexid $\varepsilon_{518} = 1{,}05 \cdot 10^4$ l/mol·cm, $\varepsilon_{540} = 6{,}7 \cdot 10^3$ l/mol·cm).

Variantele II, III, IV, V: În vasul de reacție se introduc corespunzător un volum de 4; 3; 1,5 sau 1 mililitru de murexid cu concentrația de $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l (în mediul de reacție concentrația murexidului va fi egală respectiv cu $2 \cdot 10^4$ mol/l, $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $7{,}5 \times \times 10^{-5}$ mol/l și $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l), corespunzător un volum de 15,0; 16,0; 17,5 și 18,0 ml de apă bidistilată și în fiecare caz câte 1,0 ml de HCl cu concentrația de 0,1 mol/l (volumul general al amestecului de fiecare dată este de 20 ml).

Determinarea ordinului de reacție, constantei de viteză, timpului de înjumătățire, energiei de activare și aprecierea erorilor de măsurare se efectuează la fel ca și în lucrarea 1 (p. II, III, IV, V, VI).

VII. Determinarea valorii constantei reale de viteză k_0. Experiența se efectuează în ordinea descrisă în p. I cu folosirea aceleiași concentrații de murexid și a trei concentrații diferite de HCl (la prima reacție se adaugă 1,2 ml de HCl cu concentrația de 0,1 mol/l, la a doua 0,6 ml și la a treia 0,3 ml, schimbând concomitent mărimea volumului de apă, care se adaugă ca volumul general

al amestecului să fie egal cu 20 ml). După rezultatele obţinute se calculează valoarea constantei k, iar, folosind expresia (II.208), sub forma logaritmică

$$\lg k = \lg k_0 + \lg C_{H^+} \qquad (II.209)$$

prin metoda grafică ($\lg k = f(\lg C_{H^+})$) se calculează valoarea constantei reale de viteză k_0.

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.7. Viteza de reacţie (pentru fiecare experienţă)

Concentraţia reactanţilor:

... ml de soluţie de murexid de concentraţia ... $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l (concentraţia în mediul reactant este de ... mol/l);

... ml de soluţie HCl de concentraţia de 0,1 mol/l (concentraţia în mediul reactant este de ... mol/l);

$T = \ldots$ K.

t, s	A	v, $\frac{mol}{l \cdot s}$	$\lg \frac{A_0}{A}$	$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{A_0}{A}$	k_m		$k_m + \Delta k_m$	τ	
					calc.	graf.		calc.	graf.

Se trasează graficele $A = f(t)$, $\lg \frac{A_0}{A} = f(t)$.

Tabelul II.8. Ordinul de reacţie

Concentraţia murexidului	
v, $\frac{mol}{l \cdot s}$	

Se trasează graficul $\lg v = f(\lg C)$;

$n = \ldots$

Tabelul II.9. Energia de activare

T_1	k_1	T_2	k_2	T_3	k_3	E_a		$E_a + \Delta E_a$
						calc.	graf.	

Se trasează graficul $\lg k = f(1/T)$.

Tabelul II.10. Constanta reală de viteză

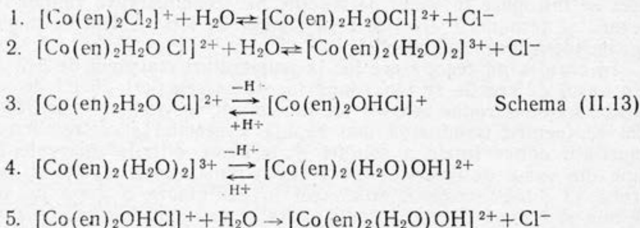
HCl, mol/l		lg k_0= ... k_0= ...
k		

Se trasează graficul $\lg k = f(\lg C_{H^+})$.

Lucrarea 3

Studierea cineticii de aquaţie a ionilor complecşi de Co^{3+} (hidroliza acidă) prin metoda colorimetrică

Reacţia de aquaţie a combinaţiilor complexe ale ionilor de Co^{3+} are loc în câteva trepte. În cazul compusului complex *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ (obiectul de studiu al acestei lucrări) schema procesului poate fi reprezentată sub forma:



1. $[Co(en)_2Cl_2]^+ + H_2O \rightleftarrows [Co(en)_2H_2OCl]^{2+} + Cl^-$
2. $[Co(en)_2H_2O\,Cl]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Co(en)_2(H_2O)_2]^{3+} + Cl^-$
3. $[Co(en)_2H_2O\,Cl]^{2+} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}} [Co(en)_2OHCl]^+$ Schema (II.13)
4. $[Co(en)_2(H_2O)_2]^{3+} \underset{H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftarrows}} [Co(en)_2(H_2O)OH]^{2+}$
5. $[Co(en)_2OHCl]^+ + H_2O \rightarrow [Co(en)_2(H_2O)OH]^{2+} + Cl^-$

unde en este etilendiamina.

Reacţia 2 (substituţia ionului al doilea de clor cu H_2O) decurge cu o viteză mult mai mică în raport cu reacţia 1, iar reacţiile 3—5 în mediul acid (pH<3), practic, nu au loc. Deci în mediul acid, practic, decurge numai reacţia 1. Conform legii fundamentale a cineticii chimice

$$v = k'[Co(en)_2Cl_2]^+\ [H_2O] \qquad (II.210)$$

Întrucât concentraţia apei este mult mai mare decât a ionilor complecşi (modificarea ei poate fi neglijată), se poate scrie:

$$v = k\ [Co(en)_2Cl_2]^+ \qquad (II.211)$$
$$(k = k'\ [H_2O])$$

Deci reacția de aquație a ionilor complecși $[Co(en)_2Cl_2]^+$ poate fi considerată ca reacție ireversibilă de ordinul unu. Deoarece curba spectrală a ionilor complecși *trans*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ în soluții apoase, în regiunea lungimilor de undă 320—560 nm, are un minimum, iar a ionilor *trans*-$[Co(en)_2H_2OCl]^{2+}$ reprezintă un maximum, viteza reacției de aquație poate fi studiată prin metoda spectrofotometrică (densitatea optică a soluției crește proporțional cu concentrația produsului de reacție).

Modul de lucru

Reactivii necesari: $[Co(en)_2Cl_2]$ Cl, HNO_3 (0,1 mol/l).

Aparatele și instalația: fotocolorimetrul și instalația, care include vasul de reacție, agitatorul magnetic și termostatul (figura II.27).

I. Determinarea vitezei de reacție. Se pregătește colorimetrul pentru a efectua măsurătorile (ordinea este descrisă în lucrarea 1).

Varianta I. În vasul de reacție se introduc 50 ml de HNO_3 cu concentrația de 0,1 mol/l, apoi se pun în funcțiune termostatul (temperatura poate fi de la 293 până la 323 K și este indicată de profesor) și agitatorul magnetic. Se cântărește la balanța analitică cantitatea necesară de substanță $[Co(en)_2Cl_2]Cl$ ca în mediul de reacție concentrația ionilor complecși să fie de 0,005 mol/l (0,070 g), apoi se introduce în vasul de reacție. Se cronometrează timpul începerii și terminării dizolvării substanței în HNO_3. Timpul mediu se consideră începutul reacției.

În cazul când reacția are loc la temperaturi mai mici de 313 *K*, din vasul de reacție se iau (după începerea reacției) 20 ml de soluție, care se introduc pe 3—4 ore într-un alt vas termostat la 313—323 K (pentru terminarea mai rapidă a reacției și determinarea densității optice finale a soluției A_∞). Peste diferite intervale de timp din vasul de reacție (figura II.27) cu ajutorul pipetei se iau probe (3 după fiecare 5 min, apoi în continuare 3 după fiecare 10 min și 4 după fiecare 30 min), care se introduc în cuva cu grosimea de 10 mm și cu ajutorul fotocolorimetrului (se folosește filtrul de lumină verde $\lambda=540$ nm) se determină densitatea optică a soluției.

Datele experimentale se reprezintă în tabel și grafic (tot așa ca în lucrarea 1). Viteza de reacție se calculează, folosind expresia (II.198) ($\varepsilon=75$ l/mol·cm).

*Variantele II, III, IV, V**. Volumul și concentrația acidului azotic sunt aceleași ca și în varianta I. Se folosesc diferite cantități de substanță $[Co(en)_2Cl_2]$ Cl: II — 0,042 g (în mediul de reacție concentrația ionilor complecși va fi de 0,003 mol/l; III — 0,056 g (0,004 mol/l); IV — 0,084 g (0,006 mol/l) și V — 0,098 g (0,007 mol/l).

---

* Se îndeplinește varianta numită de profesor.

Ordinea de efectuare a reacției, măsurătorile, prezentarea datelor experimentale și calculele se efectuează ca și în varianta I (vezi p. I).

Determinarea ordinului de reacție, timpului de înjumătățire, energiei de activare, constantei de viteză

$$k = \frac{2{,}303}{t} \ln \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A_t}$$

unde A_0^*, A_t și A_∞ sunt densitățile optice ale soluției la începutul reacției, către timpul t și la terminarea reacției) și aprecierea erorilor de măsurare se efectuează la fel ca și în lucrarea A.1 (p. II, III, IV, V)**.

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.11. Constanta de viteză (pentru fiecare experiență)

Concentrația reactanților:
... ml de soluție de acid azotic cu concentrația de 0,1 mol/l;
... g de $[Co(en)_2Cl_2]Cl$;
$T = \ldots$ K.

t, s	A	v, mol/l·s	$A_\infty - A_0$	$A_\infty - A_t$	$\lg \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A_t}$	$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A_t}$	k_m		$k_m + \Delta k_m$	τ	
							calc.	graf.		calc.	graf.

Se trasează graficele $A = f(t)$; $\lg \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A_t} = f(t)$.

Tabelul II.12. Ordinul de reacție

$[Co(en)_2Cl_2]^+$, mol/l		$n=$
v, $\frac{mol}{l \cdot s}$		

Se trasează graficul $\lg v = f(\lg C)$.

---

* Valoarea A_0 se determină din graficul $\lg(A_\infty - A_0) = f(t)$ prin extrapolare la $t = 0$.

** Cu excepția valorii $\Delta k/k$, care se calculează în baza expresiei:

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{2\,\Delta A}{(A_\infty - A_0)\lg(A_\infty - A_0)} + \frac{2\,\Delta A}{(A_\infty - A_t)\lg(A_\infty - A_t)} \qquad \text{(II.212)}$$

Tabelul II.13. Energia de activare

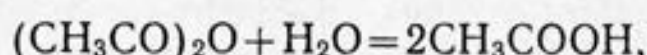
T_1	k_1	T_2	k_2	T_3	k_3	E_a		$E_a + \Delta E_a$
						calc.	graf.	

Se trasează graficul $\lg k = f(1/T)$.

Lucrarea 4

Studierea cineticii reacției de hidratare a anhidridei acetice prin metoda de conductibilitate electrică

Hidratarea anhidridei acetice în mediu apos decurge conform schemei:



$$(CH_3CO)_2O + H_2O = 2CH_3COOH,$$

iar ecuația vitezei de reacție va fi

$$v = k'[H_2O][(CH_3CO)_2O] \qquad (II.213)$$

În soluții diluate $[H_2O] \gg [(CH_3CO)_2O]$ și deci concentrația apei în decursul reacției poate fi considerată constantă. În acest caz

$$v = k[(CH_3CO)_2O] \qquad (II.214)$$

unde $k = k'$ $[H_2O]$. Deci în soluții apoase diluate procesul de hidratare a anhidridei acetice decurge ca o reacție de ordinul unu (este o reacție pseudomonomoleculară).

Formarea produsului de reacție — acidul acetic — determină creșterea continuă în decursul reacției a conductibilității electrice. Deci cinetica acestei reacții poate fi studiată prin metoda de conductibilitate electrică. Conductibilitatea electrică (rezistența electroliților) se măsoară cu ajutorul punții Kohlrausch. Schema generală a instalației de măsurare a conductibilității este reprezentată în figura II.28, iar schema de principiu a punții Kohlrausch este reprezentată în figura II.29.

Cantitatea de acid acetic format și creșterea conductibilității sunt proporționale cu cantitățile inițiale de anhidridă acetică.

Însemnând prin $\varkappa_0$, $\varkappa_t$ și $\varkappa_\infty$ conductibilitatea electrică a soluției de anhidridă acetică corespunzător timpurilor zero, t și la sfârșitul reacției (când valoarea $\varkappa_t$ rămâne neschimbată), se poate scrie:

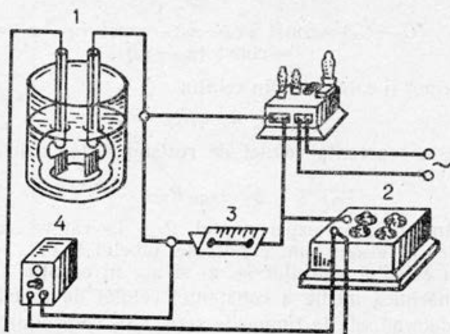


Fig. II.28. Schema instalației de măsurare a conductibilității electrice: *1* — celulă de rezistență (conductibilitate) cu electrozi confecționați din plăci de platină acoperiți cu negru de platină; *2* — cutie de rezistență de mare precizie; *3* — fir calibrat rezistent, întins pe o riglă gradată; *4* — instrument de zero (instrument de măsură pentru curent alternativ).

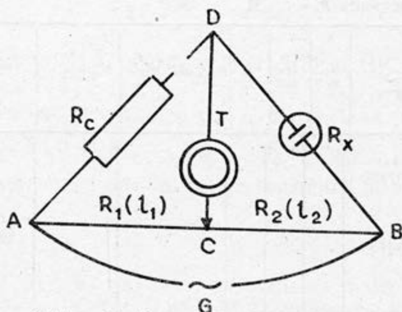


Fig. II.29. Puntea Kohlrausch: R_x — rezistență necunoscută a soluției de analizat; R_c — rezistență cunoscută (cutie de rezistențe cunoscute de mare precizie); *AB* — fir calibrat rezistent (de regulă, sârmă de manganin, constantan sau platină) de o lungime convenabilă (1 m), întins pe o riglă gradată; R_1 și R_2 (l_1 și l_2) — rezistențe (sau corespunzător lungimea în mm) ale porțiunilor de fir *AC* și *CB*; *C* — cursor mobil care face contact cu *AB*; *G* — sursă de curent alternativ slab de frecvență înaltă; *T* — instrument de zero (instrument de măsură pentru curent alternativ)

$$C_0 = \text{const}\ (\varkappa_\infty - \varkappa_0), \quad \text{(II.215)}$$

iar

$$(C_0 - C_x) = \text{const}\ (\varkappa_\infty - \varkappa_0) - \text{const}\ (\varkappa_t - \varkappa_0) = \text{const}\ (\varkappa_\infty - \varkappa_t) \quad \text{(II.216)}$$

Valorile $\varkappa$ pot fi calculate din relaţia

$$\varkappa = \varphi / R_x \quad \text{(II.217)}$$

unde φ este constanta celulei de rezistenţă (se calculează din relaţia

$$\varphi = \varkappa_{KCl}\ R_{KCl} \quad \text{(II.218)}$$

determinând în mod experimental R_{KCl} la câteva concentraţii de KCl, pentru care $\varkappa_{KCl}$ sunt cunoscute, tabelul II.14).

Pentru calculul valorilor $\varkappa_0$, $\varkappa_t$ şi $\varkappa_\infty$, în ecuaţia (II.217) se introduce mărimea medie a constantei celulei de rezistenţă R_x^0, R_x^t sau R_x^∞, determinate la timpurile zero, t şi, corespunzător, la sfârşitul reacţiei*

Rezistenţa necunoscută R_x (R_x^t; R_x^∞) se calculează din relaţia

$$R_x = R_c \frac{l_1}{l_2} \quad \text{(II.219)}$$

Tabelul II.14. Constanta celulei de conductibilitate

Temperatura soluţiei ... K.
Rezistenţa cunoscută R_c= ... Ω

Nr.	[KCl], mol/l	$\varkappa_{KCl}$, Ω·cm⁻¹	l_1, mm	l_2, mm	$\frac{l_1}{l_2}$	$R_{KCl}=R_c\frac{l_1}{l_2}$, Ω	$R_{m,KCl}$, Ω	$\varphi=\varkappa_{KCl}R_{m,KCl}$	φ_m
1									
2	0,005	0,0007469							
3									
4									
5	0,01	0,001413							
6									
7									
8	0,02	0,002767							
9									

* Valoarea R_x^0 se determină din graficul $\lg\left(\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t}\right) = f(t)$. Prin extrapolarea dreptei obţinute la $t=0$ se determină valoarea $\lg\left(\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0}\right)$, din care se calculează R_x^0 (figura II.30).

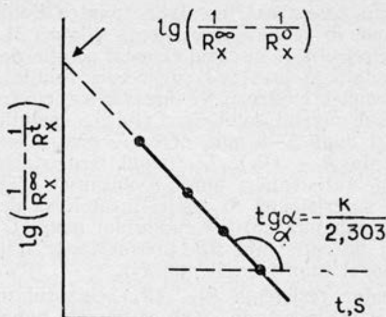


Fig. II.30. Determinarea grafică a rezistenței R_x^0 și a constantei de viteză

Viteza relativă de reacție se calculează prin expresia

$$v_r=\frac{\varkappa_t''-\varkappa_t'}{t''-t'} \tag{II.220}$$

Constanta de viteză

$$k=\frac{2{,}303}{t}\lg\frac{C_0}{C_0-C_x} \tag{II.221}$$

sau introducând în (II.221) expresiile (II.215) și (II.216), se obține ecuația

$$k=\frac{2{,}303}{t}\lg\left[\left(\frac{1}{R_x^\infty}-\frac{1}{R_x^0}\Big/\frac{1}{R_x^\infty}-\frac{1}{R_x^t}\right)\right], \tag{II.222}$$

care se folosește pentru calculul valorii constantei de viteză.

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație de măsurare a conductibilității electrice (figurile II.28, II.29), termostat, anhidridă acetică (d=0,773), soluție de KCl (0,02 mol/l).

I. Determinarea constantei celulei de rezistență φ. Pentru calculul valorii φ (II.218) se determină experimental rezistența soluției de clorură de potasiu R_{KCl} de diferite concentrații, pentru care sunt cunoscute $\varkappa_{KCl}$ (tabelul II.14.). Determinarea experimentală a rezistenței R_x (în cazul cercetat R_{KCl}) se efectuează în felul următor. Se pune în funcțiune termostatul (după stabilirea la termometrul de contact a temperaturii necesare) și se controlează stabilitatea regimului de temperatură (oscilațiile de temperatură admise

sunt de 0,1—0,2°). Se conectează instalaţia (puntea Kohlrausch) în sursa de curent. Apoi în celula de rezistenţă (figura II.28) se introduce soluţia de electrolit — în cazul cercetat soluţia de KCl (clătind de două ori celula în prealabil cu aceeaşi soluţie), care trebuie să acopere complet electrozii (e necesar ca electrozii să se afle la 0,5—1 cm sub nivelul soluţiei). Celula cu soluţie se introduce în termostat şi după 5—8 min, necesare pentru termostatare, se măsoară rezistenţa R_{KCl} (R_x). În timpul termostatării soluţiei cu ajutorul cutiei de rezistenţă a punţii Kohlrausch (figura II.28) se alege o valoare a rezistenţei R_c, astfel încât lipsa de curent în porţiunea *CD* să corespundă poziţiei cursorului mobil *C* în poziţia de mijloc a firului de rezistenţă *AB* (măsurătorile trebuie să se efectueze fără schimbul valorii rezistenţei R_c).

Pentru a determina rezistenţa R_{KCl} (R_x) cursorul mobil *C* se deplasează la dreapta şi la stânga, până se găseşte punctul în care intensitatea curentului va fi cea mai mică. Echilibrul de punte se realizează atunci când prin instrumentul de zero, care reprezintă de regulă, un telefon sau un galvanometru de curent alternativ, nu trece curent, adică atunci când între punctele *D* şi *C* nu există diferenţă de potenţial. Măsurătorile (determinarea valorilor l_1 şi l_2) se repetă, cel puţin, de 3 ori şi apoi cu ajutorul ecuaţiei (II.219) se calculează valoarea rezistenţei R_{KCl} (R_x).

Valorile R_{KCl} se determină succesiv pentru soluţii de clorură de potasiu de trei concentraţii (0,005 mol/l; 0,01 mol/l şi 0,02 mol/l), după care se calculează valoarea medie a constantei celulei de conductibilitate (tabelul II.14).

II. Determinarea vitezei de reacţie. Ca şi în cazul precedent se pune în funcţiune cronometrul, iar instalaţia de măsurare a conductibilităţii electrice (figura II.28) se conectează la sursa de curent. Apoi într-un balon cotat cu volumul de 50 cm³ se introduc 5,6 ml de anhidridă acetică şi se aduce la cotă prin adăugarea apei distilate (în prealabil termostatată la temperatura de reacţie, care poate avea valori de la 298 K până la 313 K şi este indicată de profesor, stabilindu-se la termometrul de contact înainte de introducerea în funcţiune a termostatului). În aşa mod se obţine soluţie de anhidridă acetică cu concentraţia de 2 mol/l. La începutul dizolvării anhidridei acetice se porneşte cronometrul. Se fixează timpul când începe şi se termină dizolvarea anhidridei acetice (dizolvarea are loc prin agitarea intensă a soluţiei), iar semisuma ultimei valori se consideră drept timpul de începere a reacţiei. Ca şi în cazul precedent (p. I), celula de rezistenţă se clăteşte de 2 ori cu soluţia obţinută, apoi se umple cu această soluţie. Celula cu soluţie se introduce în termostat şi prin agitare intensă se termostatează pe parcursul a 3 min (pentru stabilirea regimului constant de temperatură). În continuare se determină rezistenţa R_x^t (prin modul descris în p. I la determinarea R_{KCl}) peste fiecare 30 s (5 măsurători), apoi 1 min (5 măsurători), 5 min (3 măsurători), 10 min (2 măsurători) şi mai departe peste fie-

care oră (până când valoarea R_x^t va rămâne neschimbată, $R_x^t = R_x^\infty$, ceea ce indică sfârşitul reacţiei).

Viteza de reacţie pentru timpul t (v_t) se calculează prin folosirea expresiei (II.220). Viteza iniţială de reacţie v_0 se determină din graficul $v_t=f(t)$ prin extrapolarea curbei către $t=0$ (figura II.31). Datele experimentale şi calculate se introduc în tabelul II.15.

III. Determinarea constantei de viteză. Analog modului de lucru descris în p. II, se determină R_x^t, R_x^∞ şi R_x^0 pentru soluţia de anhidridă acetică de o concentraţie anumită (1,5 mol/l, 2,0 mol/l, 2,5 mol/l, 3,0 mol/l, 3,5 mol/l.) În flaconul cotat de 50 cm^3 se introduc corespunzător 4,2 ml, 5,6 ml, 7,0 ml, 8,4 ml, 9,8 ml de anhidridă acetică, vezi p. II (concentraţia anhidridei acetice este numită de profesor). Calculul constantei de viteză se efectuează din relaţia (II.222). Valorile constantelor calculate pentru fiecare interval de timp sunt folosite pentru determinarea constantei medii de viteză, care se suprapune cu valoarea obţinută prin metoda grafică (figura II.30).

Rezultatele obţinute se introduc în tabelul II.16.

IV. Determinarea ordinului de reacţie. Prin modul de lucru descris în p. II se determină viteza de reacţie de hidratare în soluţii de anhidridă acetică de diferite concentraţii: 1,5 mol/l (4,2 ml de anhidridă acetică pentru 50 ml de soluţie), 2,0 mol/l (5,6 ml), 2,5 mol/l (7,0 ml), 3,0 mol/l (8,4 ml) şi 3,5 mol/l (9,8 ml).

Datele experimentale şi calculate se folosesc pentru determinarea ordinului de reacţie prin metoda grafică (vezi figura II.3), prin metoda lui van't Hoff (II.20) şi prin utilizarea constantei medii de viteză (tabelul II.2). În ultimul caz mai întâi se determină timpul de înjumătăţire τ (vezi figura II.4).

Rezultatele se introduc în tabelele II.15 şi II.17.

V. Determinarea energiei de activare. Prin modul de lucru descris în p. II se determină R_x^t, R_x^∞ şi R_x^0 pentru una (după indicaţia profesorului) din următoarele soluţii de aldehidă acetică, care conţine 4,2 ml sau 5,6 ml; 7,0 ml, 8,4 ml, 9,8 ml de aldehidă acetică în 50 ml de soluţie la trei temperaturi diferite (de la 298 K până la 313 K, după indicaţia profesorului). Datele experimentale obţinute se folosesc pentru calculul constantei de viteză (vezi p. III). Energia de activare se determină prin metoda grafică (vezi figura II.11) şi prin expresia integrală (II.81). Rezultatele obţinute trebuie să coincidă.

Datele experimentale şi calculate se trec în tabelele II.16 şi II.18.

VI. Evaluarea erorii de măsurare.

$$\frac{\Delta \varkappa}{\varkappa} = \frac{\Delta R_{KCl}}{R_{KCl}} + \frac{\Delta R_x}{R_x} \qquad (II.223)$$

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{2\Delta \varkappa}{\varkappa_t - \varkappa'_t} + \frac{2\Delta t}{t'' - t'} \qquad (II.224)$$

$$\frac{\Delta k_m}{k_m} = \frac{\Delta t}{t} +$$

$$+ \frac{\Delta R(1/R_x^t - 1/R_x^0)}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)\ 2{,}303\ \lg\left\{\frac{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)}\right\}} \cdot \frac{1}{(R_x^\infty)^2} +$$

$$+ \frac{\Delta R}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)(R_x^0)^2\ 2{,}303\ \lg\left\{\frac{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)}\right\}} +$$

$$+ \frac{\Delta R}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)(R_x^t)^2\ 2{,}303\ \lg\left\{\frac{(1/R_x^\infty - 1/R_x^0)}{(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)}\right\}} \qquad (II.225)$$

$\frac{\Delta E_a}{E_a}$ = (se determină tot așa ca în lucrarea A.1)

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.15. Viteza de reacție

Concentrația soluției de anhidridă acetică este de ... mol·l⁻¹ (... ml de anhidridă acetică în 50 ml de soluție);

Temperatura de reacție este de ... K;

Rezistența cunoscută R_c=... Ω;

Constanta celulei de conductibilitate φ= ...

t, s de la începutul reacției	l_1, mm	l_2, mm	R_x^t, Ω	$\varkappa$, $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$	v_t, $\frac{mol}{l\cdot s}$	v_0, $\frac{mol}{l\cdot s}$	$\frac{\Delta\varkappa}{\varkappa}$, %	$\frac{\Delta v}{v}$, %

Se trasează graficul $v_t=f(t)$.

Tabelul II.16. Constanta de viteză

Concentrația soluției de anhidridă acetică este de ... mol·l^{-1} (... ml de anhidridă acetică în 50 ml de soluție);
Temperatura de reacție este de ... K;
Rezistența cunoscută R_c= ... Ω;
Constanta celulei de conductibilitate, φ= ...

t, s de la începutul reacției	R_x^t, Ω	$\frac{1}{R_x^t}$, Ω^{-1}	R_x^0, Ω	$\frac{1}{R_x^0}$, Ω^{-1}	R_x^∞, Ω	$\frac{1}{R_x^\infty}$, Ω^{-1}	$1/R_x^\infty - 1/R_x^t$	$\lg\left(1/R_x^\infty - 1/R_x^t\right)$	$\lg \frac{1/R_x^\infty - 1/R_x^0}{1/R_x^\infty - 1/R_x^t}$	$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{1/R_x^\infty - 1/R_x^0}{1/R_x^\infty - 1/R_x^t}$	k_m, s^{-1}	k, s^{-1} prin metoda grafică	$\frac{\Delta k_m}{k_m}$, %

Se trasează graficul $t = f(\lg(1/R_x^\infty - 1/R_x^t))$.

Tabelul II.17. Ordinul de reacție

Concentrația aldehidei acetice C_A, mol/l	1,5	2	2,5	3	3,5	
v_0, $\frac{\text{mol}}{\text{l·s}}$						n= ...
k_m, s^{-1}						n= ...
τ, s						
n calculat prin metoda lui van't Hoff						n= ...

Se trasează graficul $\lg v_0 = f(\lg C_A)$.

Tabelul II.18. Energia de activare

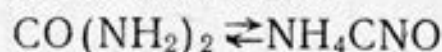
T, K	$\frac{1}{T_1}$	k_1, s^{-1}	$\lg k_1$	T_2, K	$\frac{1}{T_2}$	k_2, s^{-1}	$\lg k_2$	T_3, K	$\frac{1}{T_3}$	k_3, s^{-1}	$\lg k_3$	E_a graf.	E_a calc.	$\frac{\Delta E_a}{E}$, %

Se trasează graficul $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$.

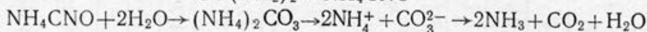
Lucrarea 5

Studiul cinetic al reacţiei de descompunere a ureei în soluţii apoase prin metoda conductibilităţii electrice

Schematic procesul de descompunere a ureei în mediu apos ($T \geqslant 323$ K) poate fi reprezentat astfel:



$$CO(NH_2)_2 \rightleftarrows NH_4CNO$$



$$NH_4CNO + 2H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2NH_4^+ + CO_3^{2-} \rightarrow 2NH_3 + CO_2 + H_2O$$

Cianatul de amoniu, care se formează în urma izomerizării ureei, se transformă, practic, ireversibil în carbonat. Întrucât carbonatul de amoniu disociază prin formarea ionilor de NH_4^+ şi CO_3^{2-}, în decursul reacţiei creşte conductibilitatea electrică. În cazul cercetat conductibilitatea electrică avansează proporţional cu concentraţia produşilor. Deci la determinarea vitezei de reacţie poate fi folosită metoda de conductibilitate electrică descrisă în lucrarea 4.

Modul de lucru

Utilajul şi reactivii. Instalaţie de măsurare a conductibilităţii electrice (figurile II.28; II.29), termostat, uree, soluţie de KCl (0,02 mol/l).

I. Determinarea constantei celulei de rezistenţă. Valoarea φ se determină în acelaşi mod ca şi în lucrarea 4 (vezi p. I, pag. 295), iar rezultatele obţinute se introduc în tabelul II.19.

II. Determinarea vitezei de reacţie. Se pune în funcţiune termostatul (cu ajutorul termometrului de contact se stabileşte temperatura de reacţie, care poate avea valori de la 318 K până la 328 K şi este indicată de profesor). Se conectează instalaţia de măsurare a conductibilităţii electrice (figura II.28) la sursa de curent. Apoi într-un balon cotat cu volumul de 50 cm³ se transferă cantitativ 6 g de uree prin adăugare de apă distilată (până la cotă) în prealabil termostatată la temperatura de reacţie. Se fixează timpul când începe şi se termină dizolvarea ureei, iar semisuma ultimei valori se consideră timpul de începere a reacţiei. Se clăteşte celula de rezistenţă de 2 ori cu soluţia de uree obţinută, după care celula se umple cu această soluţie (e necesar ca electrozii de platină să se afle la 0,5—1 cm sub nivelul soluţiei). În continuarea lucrării celula cu soluţia de cercetat se introduce în termostat. Apoi se determină R_x^t (prin modul de lucru folosit la executarea p. I al lucrării).

Măsurarea conductibilităţii electrice se începe peste 10—15 min

de la începutul reacției și se efectuează ca și în lucrarea I—4 (vezi p. II, pag. 296). În decursul lucrării se execută: 3 măsurări peste fiecare 5 min; 5 măsurări peste fiecare 10 min; 3 măsurări peste fiecare 20 min; 3 măsurări peste fiecare 30 min. Deoarece reacția se termină peste un interval de timp destul de îndelungat, valorile $\varkappa_\infty$ și R_∞ pot fi tabelate.

Rezultatele obținute se introduc în tabelul II.20, iar analiza datelor se efectuează tot așa ca în lucrarea 4 (vezi p. II, pag. 296).

Viteza de reacție la timpul t (v_t) se calculează prin folosirea expresiei (II.220). Viteza inițială de reacție v_0 se determină din graficul $v_t=f\ (t)$ prin extrapolarea curbei obținute pentru $t=0$ (figura II.31).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.20.

III. Determinarea constantei de viteză. Prin modul de lucru descris în p. II se determină R_x^t, R_x^0 pentru soluția de uree de o anumită concentrație (1,5 mol/l, 2 mol/l, 2,5 mol/l, 3 mol/l, 3,5 mol/l). În flacon cotat de 50 cm³ se transferă cantitativ corespunzător 4,5; 6; 7,5; 9; 10,5 g de uree (vezi p. II). Concentrația ureei este numită de profesor. Calculul constantei de viteză se efectuează cu relația (II.222).

Valorile constantelor calculate pentru fiecare interval de timp sunt folosite pentru determinarea constantei medii de viteză, care coincide cu valoarea obținută prin metoda grafică (figura II.30).

Rezultatele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.21.

IV. Determinarea ordinului de reacție. Prin modul de lucru descris în p. II se determină viteza de reacție la descompunerea ureei în soluțiile ei de diferite concentrații: 1,5 mol/l, 2 mol/l; 2,5 mol/l; 3 mol/l; 3,5 mol/l. Prin dizolvarea cantității corespunzătoare de uree se obțin câte 50 ml de soluție.

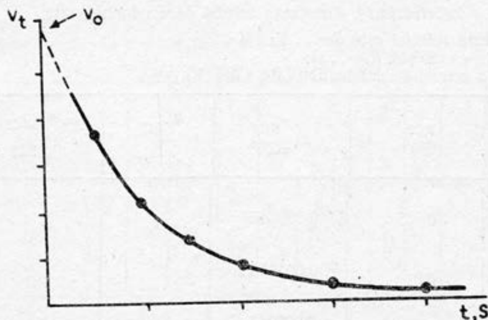


Fig. II.31. Determinarea grafică a vitezei inițiale de reacție v_0

Datele experimentale și calculate se folosesc pentru determinarea ordinului de reacție prin metoda grafică (vezi figura II.3), prin metoda lui van't Hoff (II.20) și prin folosirea constantei medii de viteză (tabelul II.2). În ultimul caz mai întâi se determină timpul de înjumătățire τ (vezi figura II.4). Rezultatele se introduc în tabelele II.20 și II.22.

V. Determinarea energiei de activare. Prin modul de lucru descris în p. II se determină R_x^0 și R_x^t pentru una (după indicația profesorului) din următoarele soluții de uree, care conține 4,5 g sau 6 g, 7,5 g; 9 g, 10,5 g de uree în 50 ml de soluție, la trei temperaturi diferite (de la 318 K până la 328 K după indicația profesorului). Datele experimentale obținute se folosesc pentru calculul constantei de viteză (vezi p. III).

Energia de activare se determină prin metoda grafică (vezi figura II.11) și prin expresia integrală (II.81). Rezultatele obținute se suprapun.

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.21 și II.23.

VI. Evaluarea erorii de măsurare. Se efectuează în mod analog ca în lucrarea A. 4 (vezi pag. 299):

$$\frac{\Delta\varkappa}{\varkappa} = \frac{\Delta R_{KCl}}{R_{KCl}} + \frac{\Delta R_x}{R_x}$$

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{2\Delta\varkappa}{\varkappa_2 - \varkappa_1} + \frac{2\Delta t}{t_2 - t_1}$$

$\frac{\Delta k_m}{k_m}$ = (se determină tot așa ca în lucrarea A. 4)

$\frac{\Delta E_a}{E_a}$ = (se determină tot așa ca în lucrarea A.1)

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.19. Constanta celulei de conductibilitate

Temperatura soluției este de ... K;
Rezistența cunoscută R_c=...Ω;
Constanta celulei de conductibilitate (298 K) φ= ...

Nr.	KCl, mol/l	$\varkappa_{KCl}$, $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$	R_{KCl}, Ω	$\varphi = R_{m,KCl} \times \times \varkappa_{KCl}$	φ_m
1 2 3	0,005	0,0007469			
4 5 6	0,01	0,001413			
7 8 9	0,02	0,002767			

Tabelul II.20. Viteza de reacție

Concentrația soluției de uree este de ... mol/l (... g de uree în 50 ml de soluție);

Temperatura de reacție este de ... K;

Rezistența cunoscută $R_c = \ldots$ Ω;

$R_\infty = \ldots$ Ω;

Constanta celulei de conductibilitate $\varphi = \ldots$

t, s de la începutul reacției	R_x^t, Ω	$\varkappa$, $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$	v_t, $\frac{mol}{l \cdot s}$	v_0, $\frac{mol}{l \cdot s}$	$\frac{\Delta\varkappa}{\varkappa}$, %	$\frac{\Delta v}{v}$, %

Se prezintă graficul $v_t = f(t)$.

Tabelul II.21. Constanta de viteză

Concentrația soluției de uree este de ... mol/l (... g de uree în 50 ml de soluție);

Temperatura de reacție este de ... K;

Rezistența cunoscută $R_c = \ldots$ Ω;

Constanta celulei de conductibilitate $\varphi = \ldots$

t, s de la începutul reacției	R_x^t, Ω	$1/R_x^t$, Ω^{-1}	R_x^∞, Ω	$\frac{1}{R_x^\infty}$, Ω^{-1}	R_x^0, Ω	$\frac{1}{R_x^0}$, Ω^{-1}	$1/R_x^\infty - 1/R_x^t$	$\lg(1/R_x^\infty - 1/R_x^t)$	$\lg \frac{1/R_x^\infty - 1/R_x^0}{1/R_x^\infty - 1/R_x^t}$	$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{1/R_x^\infty - 1/R_x^0}{1/R_x^\infty - 1/R_x^t}$	k_m, s^{-1}	k, s^{-1} prin metoda grafică	$\frac{\Delta k_m}{k_m}$, %

Se trasează graficul $t = f\left(\lg \frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t}\right)$

Tabelul II.22. Ordinul de reacție

Concentrația ureei C_A, mol/l	1,5	2	2,5	3	3,5	$n=$ ..
v_0, $\frac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{s}}$						
k_m, s^{-1}						$n=$ ..
τ, s						
n calculat prin metoda lui van't Hoff						$n_m=$..

Se trasează graficul $\lg v_0 = f(\lg C_A)$.

Tabelul II.23. Energia de activare

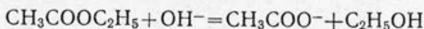
T_1, K	$1/T_1$	k_1, s^{-1}	$\lg k_1$	T_2, K	$1/T_2$	k_2, s^{-1}	$\lg k_2$	T_3, K	$1/T_3$	k_3, s^{-1}	$\lg k_3$	E_a		$\frac{\Delta E_a}{E_a}$ %
												graf.	calc.	

Se trasează graficul $\lg k = f(1/T)$.

Lucrarea 6

Saponificarea acetatului de etil în mediu bazic

Saponificarea acetatului de etil în mediu bazic decurge conform schemei generale:



$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- = CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

și este o reacție ireversibilă de ordinul doi.

Viteza de reacție, conform legii de bază a cineticii chimice, va fi:

$$v = k\ (C_a^0 - C_x)\ (C_b^0 - C_x) \qquad \text{(II.226)}$$

iar constanta de viteză:

$$k=\frac{1}{t}\,\frac{1}{C_b^0-C_a^0}\ln\frac{C_a^0(C_b^0-C_x)}{C_b^0(C_a^0-C_x)} \qquad \text{(II.227)}$$

unde: C_b^0, C_a^0 — concentrațiile inițiale de ioni OH^- și de acetat de etil; C_x — concentrația ionilor de acetat egală cu concentrația de acetat de etil sau ioni de OH^- transformați către timpul t; $(C_a^0-C_x)$ — concentrația acetatului de etil nereacționată la timpul t; $(C_b^0-C_x)$ — concentrația ionilor OH^- (bazei) la timpul t.

Deoarece în decursul reacției concentrația bazei se micșorează, în scopul efectuării studiului cinetic se va urmări variația concentrației acestui reactant în timp prin titrarea bazei nereacționate (poate fi folosită și metoda conductibilității electrice)*.

Pentru a calcula viteza de reacție, constanta de viteză, ordinul de reacție și energia de activare, e necesar a determina experimental cantitatea de substanță a reactanților transformată în timp. Concentrația ionilor OH^- la timpul t (egală cu concentrația acetatului de etil transformat, deoarece la saponificarea 1 mol de acetat de etil se consumă 1 mol de bază) se poate determina prin titrare cu acid clorhidric de concentrație cunoscută ($[HCl]=C_{HCl}$ mol/l).

Însemnând prin V_0, V_t și V_∞ valorile volumului de acid clorhidric consumat la neutralizarea bazei în probe de același volum V (20 ml) inițial la timpul t și la sfârșitul reacției, se poate scrie:

$$C_b^0=V_0\,C_{HCl}/V \qquad \text{(II.228)}$$

$$C_a^0=(V_0-V_\infty)\,C_{HCl}/V \qquad \text{(II.229)}$$

$$(C_b^0-C_a^0)=V_\infty\,C_{HCl}/V \qquad \text{(II.230)}$$

$$(C_b^0-C_x)=V_t\,C_{HCl}/V \qquad \text{(II.231)}$$

$$C_x=(V_0-V_t)\,C_{HCl}/V \qquad \text{(II.232)}$$

$$(C_a^0-C_x)=(V_t-V_\infty)\,C_{HCl}/V \qquad \text{(II.233)}$$

Introducând (II.228)—(II.233) în (II.227), se obține:

$$k=\frac{2{,}303}{t}\,\frac{V}{V_\infty C_{HCl}}\lg\frac{V_t(V_0-V_\infty)}{V_0(V_t-V_\infty)} \qquad \text{(II.234)}$$

iar pentru viteza de reacție:

$$v=-\frac{dC_a}{dt}=-\frac{dC_b}{dt}=\frac{C_b''-C_b'}{t''-t'} \qquad \text{(II.235)}$$

sau

$$v=-\frac{(V_t''-V_t')\,C_{HCl}/V}{t''-t'} \qquad \text{(II.236)}$$

* Praktikum po fiziceskoi himii / Pod red. N. K. Vorobiova. M., 1975. S. 215.

Când $C_a^0 = C_b^0$,

$$k = \frac{1}{t} \frac{C_x}{C_b^0(C_b^0 - C_x)} \qquad (II.237)$$

sau

$$k = \frac{1}{t} \frac{(V_0 - V_t)V}{V_0 V_t C_{HCl}} \qquad (II.238)$$

In acest caz, timpul de înjumătățire

$$\tau = \frac{1}{kC_b^0} = \frac{1}{kC_a^0} = \frac{V}{kV_0 C_{HCl}} \qquad (II.239)$$

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: termostat, cronometru, soluție de NaOH (0,04 mol/l) titrată, soluție de acetat de etil (0,015 mol/l, 0,02 mol/l, 0,025 mol/l, 0,03 mol/l), soluție de acid clorhidric titrată (0,05 mol/l), fenolftaleină, baie de apă, răcitor tubular cu apă, vas de reacție (de regulă un flacon de 500 cm³), biuretă gradată, 18 baloane conice de 100 cm³, un balon cu fund plat de 150 cm³, un balon cotat de 250 cm³, pipetă cu gradații, tub cu clorură de var.

I. Determinarea vitezei de reacție. 1. In balonul cotat de 250 cm³ și flaconul de 500 cm³ se introduc corespunzător câte 200 ml soluție de acetat de etil (0,02 mol/l) și, respectiv, hidroxid de sodiu (0,04 mol/l). Apoi se astupă cu dopuri de cauciuc, se introduc în termostat și se termostatează timp de 25 min (temperatura de la 298 K până la 308 K, este numită de profesor).

2. Pentru calcularea vitezei de reacție (sau a constantei de viteză) prin titrare cu acid clorhidric se determină mai întâi V_t. Deoarece în decursul titrării amestecului de reacție procesul de saponificare continuă, valoarea exactă V_t nu poate fi determinată. In acest caz se folosește o metodă de oprire a reacției în probele supuse analizei chimice. Una din astfel de metode, convenabile pentru procesul cercetat, constă în neutralizarea bazei nereacționate, turnând proba de reacție peste acid clorhidric, concentrația căruia este suficientă pentru a neutraliza cantitatea de bază nereacționată. Apoi se adaugă câteva picături de fenolftaleină și se titrează excesul de acid cu aceeași soluție de hidroxid de sodiu (0,04 mol/l), care se folosește în reacție (se folosește metoda de titrare inversă). Admitem, că proba supusă analizei se introduce în balonul care conține acid clorhidric cu un volum V_{HCl} ml, iar la titrarea inversă s-au consumat $V_{t,b}$ ml de bază. Atunci:

$$V_t = V_{HCl} - V_{t,b} \frac{C_b^0}{C_{HCl}} \qquad (II.240)$$

unde: C_b^0 și C_{HCl} sunt concentrațiile inițiale de bază și acid (în cazul cercetat C_b^0 =0,04 mol/l, iar C_{HCl}=0,05 mol/l).

Tot așa se determină și V_∞:

$$V_\infty = V_{HCl} - V_{\infty,b} \frac{C_b^0}{C_{HCl}} \qquad (II.241)$$

3. În timpul termostatării se efectuează următoarele operații:

— în trei baloane conice de 100 cm³ se introduc câte 10 ml soluție de acid clorhidric titrată (0,05 mol/l);

— în biureta gradată se introduce aceeași soluție de NaOH (0,04 mol/l), care se folosește pentru reacție și se astupă cu tubul cu clorură de var;

— se titrează 10 ml soluție de HCl cu soluția de NaOH în prezența fenolftaleinei până apare culoarea violetă, care nu dispare în timp de 30 s.

Apoi se determină volumul constant de soluție de NaOH ($V_{m,b}$) la titrarea acidului clorhidric, din care se scad 10 ml (volumul probei de analizat 20 ml la începutul reacției, conține 10 ml de NaOH). Ca rezultat, se obține volumul titrantului $V_{0,b}$, care corespunde timpului de începere a reacției $t=0$. Deci expresia (II.240), când $t=0$, se prezintă sub forma:

$$V_0 = V_{HCl} - V_{0,b} \frac{C_b^0}{C_{HCl}} \qquad (II.242)$$

4. În continuare, în 14 baloane conice de 100 cm³ se introduc 10 ml soluție de acid clorhidric (0,05 mol/l), măsurat cu o pipetă gradată.

5. După termostatare se realizează amestecul de reacție prin amestecul în flaconul de 500 cm³ cu soluția de NaOH cu soluția de acetat de etil. Momentul amestecării se consideră începutul reacției chimice t_0, se pune în funcțiune cronometrul.

6. Din vasul de reacție se iau 7 probe (câte două paralel) de câte 20 ml fiecare (cu pipeta gradată) după 5; 10; 20; 40; 60; 80; 100 min de la începutul reacției. Fiecare probă se introduce în balonul conic cu acid clorhidric și se supune analizei chimice (se determină valoarea medie $V_{t,b}$, iar prin expresia (II.240) se calculează valoarea medie V_t).

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (tabelul II.24).

Pentru determinarea vitezei de reacție se folosește ecuația (II.236).

Din graficul $v=f\ (t)$, prin extrapolarea curbei obținute se determină valoarea vitezei inițiale v_0 (vezi figura II.31).

Soluția rămasă în vasul de reacție se folosește pentru determinarea valorii V_∞, necesară pentru calculul constantei de viteză (vezi p. III).

II. Determinarea ordinului parțial și global de reacție. Prin mo-

dul descris în p. I se determină viteza inițială de reacție pentru următoarele concentrații ale reactanților (temperatura este numită de profesor).

Acetatul de etil, mol/l	Hidroxidul de potasiu, mol/l
0,015	0,040
0,020	0,040
0,025	0,040
0,020	0,030
0,020	0,025

Ordinele parțiale n_1 și n_2 de reacție se determină prin metoda grafică (vezi figura II.2) sau se calculează prin metoda lui van't Hoff (II.20), iar ordinul global $n=n_1+n_2$.

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (vezi tabelele II.24 și II.25).

III. Determinarea constantei de viteză. Pentru calcularea constantei de viteză se folosesc datele experimentale și calculate în p. I. (sau p. II), determinând în prealabil și valoarea V_∞ (vezi (II.241)). Această valoare se află în mod experimental în felul următor: din vasul de reacție (se folosește amestecul de reacție rămas după efectuarea părții I sau a părții II ale lucrării) se iau 50 ml de amestec de reacție, se introduc într-un balon cu fundul plat (150 cm^3), care se unește cu un răcitor tubular cu apă. Apoi soluția se încălzește 40—60 min la 323—333 K (se folosește baia de apă) pentru a se produce saponificarea totală a acetatului de etil (fără încălzire reacția se termină după 20—24 ore*). După răcirea acestei soluții, cu pipeta gradată se iau 2 probe de câte 20 ml fiecare și se introduc în baloane conice separate, care conțin 10 ml de HCl (0,05 mol/l). Se adaugă câteva picături de fenolftaleină în fiecare balon și se titrează excesul de acid cu soluție de hidroxid de sodiu (0,04 mol/l). Valoarea medie se folosește pentru calculul lui V_∞ (vezi (II.241)).

Constanta de viteză se calculează prin expresia (II.234) și prin metoda grafică (vezi figura II.5).

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (tabelele II.24 și II.26).

IV. Determinarea constantei de viteză și a timpului de înjumătățire (când concentrațiile inițiale ale esterului și hidroxidului sunt egale). Prin modul descris în p. I se determină V_0 și V_t pentru unul din următoarele variante de concentrații de acetat de etil și hidroxid de sodiu: a) 0,020 mol/l; b) 0,025 mol/l; c) 0,030 mol/l. Datele experimentale obținute se folosesc pentru determinarea con-

* Pentru economisirea timpului, proba se pune la încălzit imediat după începutul reacției.

stantei de viteză la timpul t — (II.238) — constantei medii k_m (constanta se determină și prin metoda grafică, iar datele se compară) și a timpului de înjumătățire (vezi II.239)).

Rezultatele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (II.27).

V. Determinarea energiei de activare. Prin metodele descrise în p. I și III se determină constantele de viteză la trei temperaturi numite de profesor (de la 293 K până la 308 K).

Energia de activare se determină prin metoda grafică (vezi figura II.11) și prin metoda de calcul (vezi (II.81)), iar rezultatele se compară.

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (II.28).

VI. Evaluarea erorilor de măsurare.

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{2\Delta C_b}{C_b'' - C_b'} + \frac{2\Delta t}{t'' - t'} \qquad \text{(II.243)}$$

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta V}{V_0} + \frac{\Delta V}{V_\infty} + \frac{\Delta V}{V_t\, 2{,}3 \lg V_t} + \frac{\Delta V}{V_0\, 2{,}3 \lg V_0} +$$

$$+ \frac{2\Delta V}{(V_0 - V_\infty)\, 2{,}3 \lg (V_0 - V_\infty)} + \frac{2\Delta V}{(V_t - V_\infty)\, 2{,}3 \lg (V_t - V_\infty)} \qquad \text{(II.244)}$$

$\frac{\Delta E}{E}$ = (se determină tot așa ca în lucrarea A.1)

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.24. Viteza de reacție

$T = \ldots$ K;
... ml de NaOH cu concentrația C_b^0 de ... mol/l;
... ml de $CH_3COOC_2H_5$ cu concentrația C_a^0 de ... mol/l;
Concentrația HCl C_{HCl} este de ... mol/l;
Volumul de HCl V_{HCl} este de ... ml;
Volumul probei de reacție V este de ... ml.

t, s de la începutul reacției	$V_{m,b}$, ml	$V_{0,b}$, ml	$V_{t,b}$, ml	V_t, ml	v, mol/l·s	v_0, mol/l·s	$\frac{\Delta v_0}{v_0}$, %

Se trasează graficul $v = f(t)$.

Tabelul II.25. Ordinul de reacţie

C_a^0		$n = \ldots$
$\lg C_a^0$		
v_0		
$\lg v_0$		
n calculat prin metoda lui van't Hoff		$n_m = \ldots$
C_b^0		$n = \ldots$
$\lg C_b^0$		
v_0		
$\lg v_0$		
n calculat prin metoda lui van't Hoff		$n_m = \ldots$

Ordinul global de reacţie $n_g = \ldots$

Se trasează graficele $\lg v_0 = f(\lg C_a^0)$; $\lg v_0 = f(\lg C_b^0)$.

Tabelul 11.26. Constanta de viteză

$T =$ ... K;
... ml de NaOH cu concentraţia C_b^0 de ... mol/l;
... ml de $CH_3COOC_2H_5$ cu concentraţia C_a^0 de ... mol/l;
Concentraţia HCl C_{HCl} este de ... mol/l;
Volumul de HCl V_{HCl} este de ... ml;
Volumul probei de reacţie V este de ... ml.

t, s de la începutul reacţiei	$V_{m,b}$, ml	$V_{0,b}$, ml	$V_{t,b}$, ml	V_0, ml	V_t, ml	V_∞ ml	V_0-V_∞, ml	V_t-V_∞, ml	$\lg \frac{V_t(V_0-V_\infty)}{V_0(V_t-V_\infty)}$	$k=\frac{2,303}{t}\frac{V}{V_\infty C_{HCl}}\lg\frac{V_t(V_0-V_\infty)}{V_0(V_t-V_\infty)}$	k_m', $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$	k prin metoda grafică	$\frac{\Delta k_m}{k}$

Se trasează graficul $t = f\left(\lg \frac{(V_0-V_\infty)}{(V_t-V_\infty)}\right)$.

Tabelul 11.27. Timpul de înjumătăţire

$T =$ ... K;
... ml de NaOH cu concentraţia C_b^0 de ... mol/l;
... ml de $CH_3COOC_2H_5$ cu concentraţia C_a^0 de ... mol/l;
Concentraţia HCl C_{HCl} este de ... mol/l;
Volumul de HCl V_{HCl} este de ... mol/l;
Volumul probei de reacţie V este de ... ml.

t, s de la începutul reacţiei	$V_{m,b}$, ml	$V_{0,b}$, ml	$V_{t,b}$, ml	V_0, ml	V_t, ml	V_0-V_t, ml	$k=\frac{1}{t}\frac{(V_0-V_t)V}{V_0 V_t C_{HCl}}$	k_m calc.	k_m graf.	$\tau=\frac{1}{k_m C_b^0}$	$\frac{\Delta k_m}{k_m}$, %

Se trasează graficul $t = f\left(\frac{1}{V_t}\right)$.

Tabelul II.28. Energia de activare (prin folosirea datelor experimentale şi calculate prezentate în tabelul II.26)

Temperatura de lucru, K	T	$E=\ldots$ (prin metoda grafică)	$\frac{\Delta E}{E}$, %
	$1/T$		
Constanta de viteză	k		
	$\lg k$		
$E=\frac{R\ T_1T_2}{T_2-T_1}\ 2{,}303\ \lg \frac{k_2^*}{k_1}$	k_{T_1} k_{T_2}	$E_m=\ldots$	
	k_{T_2} k_{T_3}		
	k_{T_1} / k_{T_3}		

Se trasează graficul $\lg k=f(1/T)$.

* k_2 şi k_1 sunt constantele de viteză corespunzătoare temperaturilor T_2 şi T_1.

B. Cinetica reacţiilor în lanţ şi fotochimice

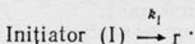
Lucrarea 1

Oxidarea izopropilbenzenului în fază lichidă

Scopul lucrării: determinarea vitezei de iniţiere V_i a procesului, vitezei de propagare a lanţului, stabilirea dependenеţei vitezei de reacţie de concentraţia iniţiatorului (azobiizobutironitril sau peroxid de benzoil), demonstrarea prin folosirea metodei inhibitorilor α-naftilaminei — inhibitor de oxidare), că procesul examinat decurge ca o reacţie în lanţ liniar, determinarea lungimii lanţului.

Izopropilbenzenul (cumenul) — $(CH_3)_2CHC_6H_5(RH)$ se oxidează în fază lichidă în prezenţa oxigenului molecular începând cu temperaturi comparativ joase (323—333 K). Acest proces decurge ca o reacţie în lanţ liniar, schema căruia poate fi prezentată sub forma:

Inițierea:

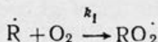


$$\text{Inițiator (I)} \xrightarrow{k_I} r\cdot$$

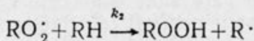


$$r\cdot + RH \rightarrow R\cdot + rH$$

Propagarea:



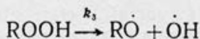
$$\dot{R} + O_2 \xrightarrow{k_1} R\dot{O_2}$$



$$RO_2^{\cdot} + RH \xrightarrow{k_2} ROOH + R\cdot$$

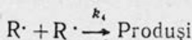
Schema (II.14)

Autoinițierea:

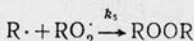


$$ROOH \xrightarrow{k_3} R\dot{O} + \dot{O}H$$

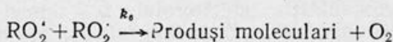
Intreruperea:



$$R\cdot + R\cdot \xrightarrow{k_4} \text{Produși}$$

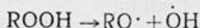


$$R\cdot + RO_2^{\cdot} \xrightarrow{k_5} ROOR$$



$$RO_2^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \xrightarrow{k_6} \text{Produși moleculari} + O_2$$

Când k_I [I] $>k_3$ [ROOH], reacția decurge ca o reacție în lanț liniar. În lanț liniar decurge reacția și la temperaturi mici 303—343 K, deoarece hidroperoxidul ROOH la asemenea temperaturi nu se descompune și deci nu are loc autoinițierea:



$$ROOH \rightarrow RO\cdot + \dot{O}H$$

Astfel se poate conchide că produsul principal de reacție la temperaturi comparativ mici este hidroperoxidul ROOH—($C_6H_5C(CH_3)_2OOH$), care se folosește în industrie la obținerea fenolului și acetonei. La temperaturi ridicate (mai mari de 353 K) are loc descompunerea hidroperoxidului ROOH și procesul decurge ca o reacție cu lanț ramificat.

Viteza de inițiere poate fi determinată prin expresia:

$$V_i = \frac{\Delta I}{\Delta t} \qquad \text{(II.245)}$$

unde ΔI reprezintă variația concentrației azodiizobutironitrilului sau peroxidului de benzoil, mol/l (se determină prin metoda spectrofotometrică) în intervalul de timp Δt, s. Deoarece

$$v_i = k_i \text{ [I]} \qquad \text{(II.246)}$$

$$k_i = \frac{v_I}{\text{[I]}} \text{ (s}^{-1}\text{)} \qquad \text{(II.247)}$$

unde k_i este constanta de viteză a reacţiei de descompunere a iniţiatorului (reacţie de ordinul unu).

Viteza reacţiei de propagare pentru cazul cercetat va fi:

$$v=k_2\ [RH]\sqrt{\frac{v_i}{k_6}} \qquad (II.248)$$

La 323 K $k_2=0{,}31$ l/mol·s, iar $k_6=2{,}8\cdot10^4$ l/mol·s. La 338 K $k_2=0{,}56$ l/mol·s, iar $k_6=3{,}3\cdot10^4$ l/mol·s. Deci expresia (II.248) poate fi folosită la determinarea vitezei de reacţie la temperaturile 323 K şi 338 K, pentru care sunt cunoscute constantele k_2 şi k_6.

Viteza relativă de reacţie poate fi calculată prin expresia

$$v=\frac{\Delta[ROOH]}{\Delta t} \qquad (II.249)$$

unde Δ [ROOH] reprezintă variaţia concentraţiei peroxidului de izopropilbenzen, mol/l (determinat prin una din metodele descrise mai jos), în intervalul de timp Δt, s, în decursul reacţiei.

Viteza de iniţiere poate fi determinată prin metoda cu inhibitori:

$$v_i=f\frac{[Ih]}{t_i} \qquad (II.250)$$

unde [Ih] — concentraţia inhibitorului; t_i — timpul de frânare a reacţiei (se determină prin metoda grafică), f — numărul de radicali care interacţionează cu o moleculă de inhibitor, în cazul cercetat $f=2$. Raportul

$$\frac{v}{v_i}=j \qquad (II.251)$$

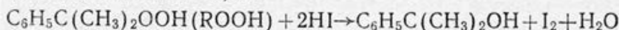
constituie valoarea lungimii lanţului.

Modul de lucru

U t i l a j u l ş i r e a c t i v i i: instalaţia pentru studierea proceselor de oxidare cu oxigen molecular a substanţelor organice în fază lichidă (figura II.32), fotocolorimetru, izopropilbenzen, α-naftilamină, azodiizobutironitril, recipient cu oxigen, acid acetic glacial, soluţii de KI sau NaI (2 mol/l), soluţie de amidon proaspăt pregătită, NH_4SCN, H_2SO_4 (6n), sarea Mohr, alcool metilic.

Metode de determinare a peroxidului de izopropilbenzen

A. Una din metodele de determinare a peroxidului de izopropilbenzen este în baza reacţiei:



$$C_6H_5C(CH_3)_2OOH(ROOH)+2HI\rightarrow C_6H_5C(CH_3)_2OH+I_2+H_2O$$

Această reacţie decurge stoechiometric. La reacţie se folosesc soluţii acide de KI sau NaI. Reacţia are loc în acid glacial în atmosferă de gaz inert (N_2 sau CO_2). Pentru determinarea [ROOH]

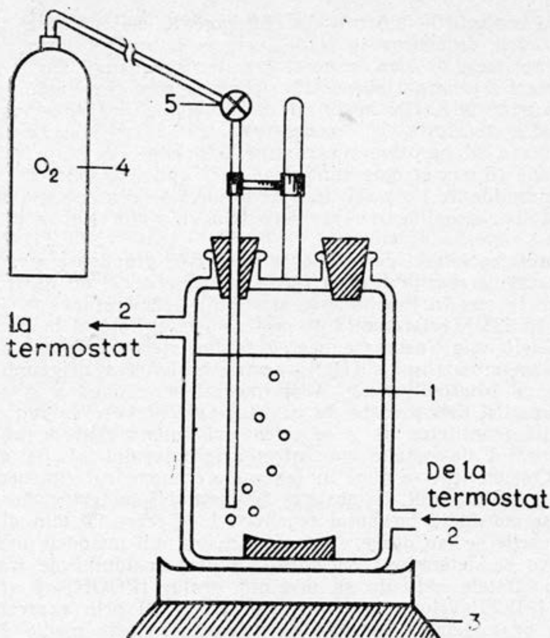


Fig. II.32. Schema instalației pentru studierea proceselor de oxidare cu oxigen în fază lichidă: *1* — vas de reacție; *2* — termostat; *3* — agitator magnetic; *4* — recipient de oxigen; *5* — robinet cu două căi

într-un balon conic de 50 cm^3 se introduc 20 ml de acid acetic glacial, 10 ml soluție de KI sau NaI (concentrația soluției inițiale de KI trebuie să fie de 2 ori mai mare decât concentrația izopropilbenzenului în mediul de reacție) și câteva picături de amidon. Prin acest amestec se barbotează N_2. Proba de 2 ml din mediul de reacție luată cu pipeta gradată se introduce în acest balon. Peste 2—3 min prin metoda spectrofotometrică se determină densitatea optică a soluției, iar cu ajutorul graficului de calibrare se determină concentrația iodului, în baza căreia se calculează concentrația hidroperoxidului ROOH.

B. O altă metodă, care se folosește la determinarea hidroperoxidului de izopropilbenzen, are la bază reacția hidroperoxidului cu ioni de Fe^{2+}. Ca rezultat se obțin ioni de Fe^{3+}, care se determină prin reacția cu NH_4SCN prin metoda spectrofotometrică. Pentru determinarea ROOH, 5 ml de soluție din mediul de

reacţie, care conţin 10—100 mg de hidroperoxid, se introduc într-un balon conic de 50 cm^3 în care în prealabil au fost introduşi 5 ml de alcool metilic. Apoi la acest amestec se adaugă 2 ml de soluţie de reactiv proaspăt preparată (la prepararea reactivului se dizolvă 0,25 g de NH_4SCN în 50 ml de alcool metilic, se adaugă 0,25 ml soluţie de H_2SO_4 cu concentraţia de 3 mol/l şi se satureazǎ cu sarea Mohr, care nu conţine impurităţi de săruri de Fe(III)). După 15 min se determină densitatea optică a soluţiei, iar concentraţia ionilor de Fe^{3+} (şi deci corespunzător concentraţia de hidroperoxid de izopropilbenzen), se determină cu ajutorul graficului de calibrare.

I. Determinarea vitezei de reacţie (a vitezei de propagare a lanţului). În vasul de reacţie (figura II.32) se introduc 25 ml de izopropilbenzen, se pun în funcţiune termostatul (temperatura de la 323 K până la 353 K este numită de profesor) şi agitatorul magnetic. Peste 7—10 min (necesare pentru termostatarea soluţiei) se deschide robinetul *5* (figura II.32), pentru barbotarea oxigenului prin soluţia de izopropilbenzen. Apoi imediat se adaugă x g de azodiizobutironitril sau peroxid de benzoil, care servesc ca iniţiatori la reacţie (cantitatea de g se calculează ţinând cont de faptul că în mediul de reacţie concentraţia iniţiatorului să fie de 0,1 mol/l). Concomitent se pune în funcţiune cronometrul (momentul adăugării iniţiatorului, termostatat în prealabil la temperatura de reacţie, se consideră începutul reacţiei). La fiecare 30 min din mediul de reacţie se iau probe, în care prin una din metodele descrise mai sus se determină concentraţia hidroperoxidului de izopropilbenzen. Datele obţinute se prezintă grafic $[ROOH]=f(t)$ şi în tabelul II.29. Viteza de reacţie se calculează prin expresia (II.249). În baza datelor obţinute se determină viteza medie de reacţie (care reprezintă nu altceva decât viteza de propagare a lanţului în procesul examinat). Pentru a majora esenţial viteza de reacţie (de 4—10 ori), în mediul de reacţie pot fi introduşi naftenaţi de cobalt ($2\cdot10^{-4}$ mol/l) sau de sodiu ($1\cdot10^{-3}$ mol/l), care cauzează la temperaturi comparativ mici (până la 353 K) mărirea vitezei de iniţiere. Naftenaţii (de cobalt sau de sodiu) se prepară în acizi distilaţi, care nu conţin impurităţi, cu numărul de aciditate de 200 mg KOH/g. Sărurile se introduc în izopropilbenzen până la adăugarea iniţiatorului şi în condiţii care asigură trecerea lor în starea omogenă.

II. Determinarea dependenţei vitezei de reacţie de concentraţia iniţială a iniţiatorului. Prin modul descris în p. I se determină v_m, când în mediul de reacţie se introduce iniţiatorul (azodiizobutironitrilul sau peroxidul de benzoil) de diferite concentraţii (de la 0,075 mol/l până la 3 mol/l, care sunt numite de profesor). De obicei, se numesc două concentraţii diferite*.

---

* Se recomandă ca experienţele de determinare a vitezei de reacţie şi de determinare a dependenţei v_m de concentraţia iniţiatorului să se efecueze paralel. Ele pot fi începute succesiv cu un interval de 5 min.

III. Determinarea vitezei de inițiere și a lungimii lanțului. Prin modul descris în p. I se determină dependența [ROOH] $= f(t)$ în absența și prezența a două concentrații de α-naftilamină (de la $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l până la $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l, sunt numite de profesor). Aceste experiențe, de asemenea, se recomandă a se efectua paralel cu intervalul de 5 min). α-Naftilamina se introduce în mediul de reacție în cantitate de 0,1—0,5 ml (cantitatea de α-naftilamină necesară pentru introducerea în mediul de reacție se calculează pornind de la concentrația soluției inițiale de α-naftilamină, egală cu $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l), până la adaosul inițiatorului. Volumul total al amestecului de reacție este de 25 cm^3. Rezultatele obținute — [ROOH] $= f(t)$ — se prezintă grafic. În baza graficelor obținute se determină timpul de frânare (perioada de inducție) t_i, iar viteza de inițiere se calculează prin expresia (II.250). Apoi se determină viteza de inițiere medie și prin expresia (II.251) se calculează lungimea lanțului. Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.29 și II.31. Când în calitate de inițiator se folosește azodiizobutironitrilul, viteza de inițiere obținută la 323 K poate fi comparată cu cea calculată prin expresia (II.246), deoarece din literatură se cunoaște că:

$$k_i = 1{,}15 \cdot 10^{-5}\ s^{-1}\ (323\ K)$$

IV. Evaluarea erorilor de măsurare.

$$\frac{\Delta v_l}{v_l} = \frac{2\,\Delta Ih}{Ih_2 - Ih_1} + \frac{2\,\Delta t}{t_2 - t_1} \qquad (II.252)$$

$$\frac{\Delta v_i}{v_i} = \frac{\Delta\, Ih}{Ih} + \frac{\Delta t_i}{t_i} \qquad (II.253)$$

$$\frac{\Delta\, v}{v} = \frac{2\,\Delta\,[ROOH]}{[ROOH]_2 - [ROOH]_1} + \frac{2\Delta t}{t_2 - t_1} \qquad (II.254)$$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.29. Viteza de reacție

... ml de izopropilbenzen;
... ml de inițiator;
$T = \ldots$ K.

t, min		
[ROOH], mol/l		
v, mol/l·s		$v_m = \ldots$

Se trasează graficul [ROOH] $= f(t)$.

Tabelul II.30. Dependența vitezei de reacție de [I]

... ml de izopropilbenzen;
$T = \ldots$ K.

[I], mol/l	
v_m, mol/l·s	

Se trasează graficul $v_m = f(t)$.

Tabelul II.31. Viteza de inițiere

$T = \ldots$ K.

[α-naftilamină], mol/l	
t_i, s	
v_i, mol/l·s	

Se trasează graficele $[ROOH] = f(t)$, $t_i = f$ [α-naftilamină].

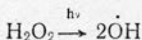
Lucrarea 2

Mecanismul și cinetica descompunerii fotochimice a peroxidului de hidrogen

Scopul lucrării: obținerea datelor experimentale privind descompunerea H_2O_2 ca o reacție fotochimică, formarea în decursul reacției a radicalilor OH, realizarea procesului ca o reacițe în lanț ramificat. Determinarea vitezei de reacție și constantelor empìrice A și φ.

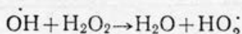
Mecanismul reacției de descompunere fotochimică a peroxidului de hidrogen se redă prin următoarea schemă:

Inițierea:

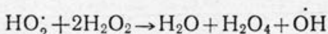


$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\dot{O}H$$

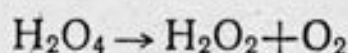
Propagarea:



$$\dot{O}H + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\cdot}$$

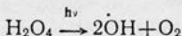


$$HO_2^{\cdot} + 2H_2O_2 \rightarrow H_2O + H_2O_4 + \dot{O}H$$



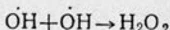
$$H_2O_4 \rightarrow H_2O_2 + O_2$$ Schema (II.15)

Ramificarea:



$$H_2O_4 \xrightarrow{h\nu} 2\dot{O}H + O_2$$

Întreruperea:



$$\dot{O}H + \dot{O}H \rightarrow H_2O_2$$

Deci acest proces decurge ca o reacție în lanț ramificat, în decursul căreia se formează radicalii $\dot{O}H$ și $H\dot{O}_2$. Ramificarea lanțului are loc sub acțiunea luminii (ramificare fotochimică). Cinetica respectivă se descrie prin ecuația:

$$v = A\ e^{\varphi t} \quad \text{(II.255)}$$

sau

$$\ln v = \ln A + \varphi t \quad \text{(II.256)}$$

unde: v — viteza de reacție; φ — factorul de ramificare; A — coeficientul empiric $\left(A = \frac{v_i}{\varphi}\right.$, unde v_i este viteza de inițiere a reacției).

În decursul reacției studiate unul din produși este O_2 și deci pentru studiul cinetic al descompunerii fotochimice a H_2O_2 poate fi aplicată metoda volumetrică (în acest scop poate fi folosită și metoda de titrimetrie prin determinarea concentrației H_2O_2 în timpul reacției).

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalații pentru studiul cinetic al descompunerii fotochimice a H_2O_2 prin metoda volumetrică (figura II.33), CFC-2 (figura II.25), cronometru, H_2O_2 (20—30%)*, paranitrozodimetilanilină (sau alt acceptor specific de radicali $\dot{O}H$).

I. Determinarea vitezei de reacție de descompunere a H_2O_2 la întuneric sub acțiunea luminii de zi și a razelor ultraviolete. În balonul de cuarț *4* (figura II.33) se introduc 30 ml de soluție de H_2O_2 (20—30 %) și se efectuează, succesiv sau paralel (dacă se iau trei instalații), trei experiențe, stabilind volumul de gaz degajat din mediul de reacție (reacția se întrerupe după 30 min.). Prima experiență se efectuează la întuneric (balonul de cuarț se izolează de lumină), a doua sub acțiunea luminii de zi, iar a treia sub acțiunea razelor ultraviolete (se pune în funcțiune lampa *2*, figura II.33). În toate trei experiențe modul de lucru este același. Balonul

* Se folosește peroxidul de hidrogen purificat prin distilare în vid (pentru înlăturarea inhibitorilor care se găsesc în soluția de H_2O_2 tehnică).

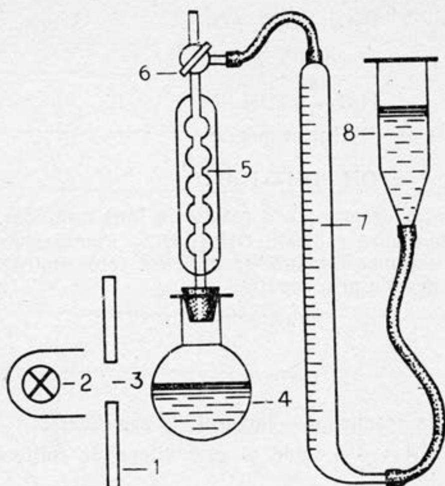


Fig. II.33. Schema instalației pentru studierea cineticii de descompunere fotochimică a peroxidului de hidrogen prin metoda volumetrică: *1* — scut de protecție; *2* — lampă de mercur; *3* — fantă; *4* — balon de cuarț cu volum de 50—100 cm³; *5* — răcitor; *6* — robinet cu două căi; *7* — biuretă gradată; *8* — vas comunicant

de cuarț *4* se leagă cu răcitorul *5*, se deschide robinetul cu două căi *6* ca nivelul lichidului în biureta gradată *7* să se stabilească cu ajutorul vasului comunicant *8* la zero. Apoi robinetul *6* se închide și se pun în funcțiune răcitorul și cronometrul (când reacția are loc sub acțiunea razelor ultraviolete, cronometrul și lampa se pun în funcțiune în același timp). Măsurarea volumului de gaz se execută la fiecare 20 min de la începerea reacției (când reacția are loc la întuneric), la fiecare 10 min (când reacția se efectuează sub acțiunea luminii de zi) și la fiecare 2 min (când reacția se execută sub acțiunea razelor ultraviolete). La măsurarea volumului de gaz se echilibrează nivelul lichidului din biureta gradată *7* și vasul comunicant *8*.

Rezultatele obținute se introduc în tabelul II.32. În baza acestor date se calculează viteza relativă de reacție la diferite momente de timp $v_t^{O_2}$:

$$v_t^{O_2} = \frac{V_{t_2} - V_{t_1}}{t_2 - t_1} \tag{II.257}$$

unde V_{t_2} și V_{t_1} sunt volumele de gaz corespunzătoare timpurilor t_2 și t_1.

Comparând valorile $v_i^{O_2}$ obținute pentru același interval de timp în cele trei cazuri studiate (descompunerea H_2O_2 la întuneric, sub acțiunea luminii de zi și a razelor ultraviolete) se stabilește acțiunea luminii de zi și a razelor ultraviolete asupra procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen.

II. Detectarea formării de radicali $\dot{O}H$ în decursul reacției și stabilirea mecanismului procesului de descompunere fotochimică a H_2O_2. A. Influența paranitrozodimetilanilinei (acceptor de radicali $\dot{O}H$) la descompunerea fotochimică a H_2O_2. Asemănător modului descris în p. I se efectuează reacția de descompunere fotochimică a H_2O_2 sub acțiunea razelor ultraviolete. Paralel se execută, prin același mod, reacția până la începutul căreia în balonul de cuarț cu peroxid de hidrogen se adaugă ... g (concentrația în soluție este de $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) de paranitrozodimetilanilină (pndma).

Rezultatele obținute se trec în tabelul II.33a și se trasează graficul: $V_t = f(t)$. Ce concluzii se desprind în baza acestor date? Se calculează viteza de inițiere a reacției fotochimice de descompunere a peroxidului

$$v_i^{O_2} = f\frac{[\mathrm{In}]}{t_i} \qquad (\mathrm{II}.258)$$

unde: [In] — concentrația inițială a pndma; t_i — perioada de inducție. Valoarea coeficientului f poate fi considerată egală cu 2.

B. Determinarea vitezei de transformare de pndma și a concentrației relative de radicali $\dot{O}H$. Prin modul descris în p. II A se efectuează reacția de descompunere fotochimică a H_2O_2 în prezența pndma introdusă în mediul de reacție:

a) până la începutul reacției (prima experiență);
b) peste 10 min după începutul reacției (a doua experiență);
c) peste 20 min după începutul reacției (a treia experiență).

Schimbul densității optice a soluției este cauzat de transformarea în decursul reacției a pndma ca rezultat al interacțiunii cu radicalii $\dot{O}H$, care se obțin în mediul reacției (pndma este acceptor specific de radicali $\dot{O}H$).

Cantitatea de pndma transformată în 2 min în decursul reacției se stabilește prin metoda spectrofotometrică ($\lambda_{max} = 440$ nm, $\varepsilon_{440} = 3{,}42 \cdot 10^4$ mol/l·cm), vezi metoda descrisă în lucrarea A. 1 (în cazul cercetat poate fi folosit fotocolorimetrul CFC-2).

Datele experimentale se introduc în tabelul II.33b și în baza lor se determină:

a) viteza de transformare de pndma:

$$v^{\mathrm{pndma}} = \frac{\Delta A}{\Delta t\, \varepsilon_{440}\, l} \qquad (\mathrm{II}.259)$$

unde: ΔA — schimbul densității optice a soluției în intervalul de timp Δt, s; ε_{440} — coeficientul de extincție; l — grosimea cuvei;

b) concentrația relativă de radicali $\dot{O}H$:

$$[\dot{O}H] = \frac{V^{pndma}}{k_{OH+pndma}\,[pndma]} \qquad (II.260)$$

unde: $k_{OH+pndma} = 1{,}25 \cdot 10^{10}$ l/mol·s; [pndma] — concentrația pndma în mediul de reacție.

Datele se introduc în tabelul II.33 b.

In baza rezultatelor obținute se fac aprecieri asupra mecanismului de descompunere fotochimică a peroxidului de hidrogen.

III. Determinarea vitezei de reacție și a constantelor *A* și φ. Prin modul descris în p. I se efectuează reacția de descompunere fotochimică a peroxidului de hidrogen. Datele experimentale se prezintă în tabelul II.34. In baza acestor date se trasează graficul $V=f(t)$ și se calculează viteza de reacție $v_t^{O_2}$ la diferite intervale de timp prin expresia (II.257), luând de fiecare dată intervalul de timp t_2-t_1 egal cu 2 min. Dependența vitezei de reacție de timp este redată de expresia (II.255). Urmărind dependența $\lg v_t^{O_2} = f(t)$ — (II.256) — prin metoda grafică (folosind valorile $v_t^{O_2}$ obținute începând cu timpul când reacția evident decurge ca o reacție în lanț ramificată), se determină valorile φ și lg *A*. Factorul de ramificare φ se calculează din expresia $\varphi = \mathrm{tg}\,\alpha$, unde α este unghiul dreptei obținute (figura II.34) cu axa, care indică timpul. Valoarea lg *A* este egală cu $\lg v_t^{O_2}$, când $t=0$ (se determină în baza figurii II.34) ca segmentul delimitat prin intersecția dreptei obținute cu axa $\lg v_t^{O_2}$, când $t=0$).

Calculul vitezei de inițiere se efectuează folosind expresia

$$v_i = A\,\varphi \qquad (II.261)$$

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.34.

IV. Evaluarea erorii de măsurare:

$$\frac{\Delta v_t^{O_2}}{v_t^{O_2}} = \frac{2\Delta V_t}{V_{t_2} - V_{t_1}} + \frac{2\Delta t}{t_2 - t_1} \qquad (II.262)$$

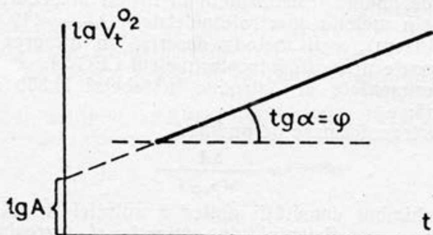


Fig. II.34. Dependența $\lg v_t^{O_2} = f(t)$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.32. Viteza de reacție la întuneric și lumină ... ml de H_2O_2 cu partea de masă de ... %.

Condițiile de efectuare a reacției								
la întuneric			sub acțiunea luminii			sub acțiunea razelor ultraviolete		
t, min	V_t, cm³	$v_t^{O_2}$, mol/l·s	t, min	V_t, cm³	$v_t^{O_2}$, mol/l·s	t, min	V_t, cm³	$v_t^{O_2}$, mol/l·s

$$\frac{v_t^{O_2}\text{ (lumină de zi)}}{v_t^{O_2}\text{ (întuneric)}} = \ldots$$

$$\frac{v_t^{O_2}\text{ (raze ultraviolete)}}{v_t^{O_2}\text{ (lumină de zi)}} = \ldots$$

Se trasează graficul $v_t = f(t)$.

Tabelul II.33a. Perioada și viteza de inițiere

Concentrația inițială de pndma este de ... mol/l.

t, min	V_t, cm³ (fără pndma)	V_t, cm³ (în prezența pndma)	t_i, min	$v_t^{O_2}$, mol/l·s

Se trasează graficul $V_t = f(t)$.

Tabelul II.33b. Viteza de transformare a pndma și [ȮH]

Concentrația inițială a pndma este de ... mol/l;
Grosimea cuvei este de ... mm;
Timpul când se introduce pndma în mediul de reacție este de ... s.

t, s	A	ΔA	v^{pndma}, mol/l·s	[ȮH], mol/l

Tabelul II.34. Valorile constantelor A și φ

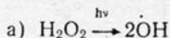
t, min	V_t, cm³	$v_t^{O_2}$, mol/l·s	φ	lg A	A	v_i

Se trasează graficele $V_t = f(t)$; $v_t^{O_2} = f(t)$; $\lg v_t^{O_2} = f(t)$.

Lucrarea 3

Determinarea randamentului cuantic la descompunerea peroxidului de hidrogen

Procesul de descompunere fotochimică a peroxidului de hidrogen decurge ca o reacţie în lanţ ramificat. Mecanismul acestui proces este redat de schema prezentată în lucrarea B.2. Fotonii, numiţi convenţional «chimici», se consumă în două reacţii elementare:



a) $H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\dot{O}H$



b) $H_2O_4 \xrightarrow{h\nu} 2\dot{O}H + O_2$

La începutul reacţiei, atunci când $[H_2O_2]$ este mică, fotonii se consumă la reacţia a. Când concentraţia H_2O_2 se micşorează, fotonii «chimici» se consumă la reacţia b. O mare parte de fotoni din regiunea UV se absorb de moleculele de apă, impurităţi, radicali $\dot{O}H$ etc., prin trecerea energiei fotonilor în căldură. Aceşti fotoni se numesc convenţional «de căldură».

Deci, cunoscând intensitatea radiaţiei luminoase I_0, temperatura soluţiei de H_2O_2 la începutul T_0 şi sfârşitul T reacţiei şi intensitatea fluxului de lumină trecut prin mediul de reacţie I, se pot calcula cantitatea de căldură ΔQ_g echivalentă cuantelor de căldură absorbite, cantitatea de fotoni «chimici» n_c şi «de căldură» n_t şi randamentul cuantic j. Se folosesc următoarele ecuaţii pentru calculul:

a) numărul general de fotoni absorbiţi n_g:

$$n_g = \Sigma \, \Delta I \, \Delta t/(h\nu) \qquad (II.263)$$

unde: $\Delta I = I_i - I_0$; h — constanta lui Planck; ν — frecvenţa ($\nu = 1/\lambda$, unde λ este lungimea de undă a fluxului de lumină);

b) cantităţilor de căldură absorbită la radiaţia amestecului de reacţie:

$$\Delta Q_i = cm \, \Delta T \qquad (II.264)$$

iar

$$\Delta Q_g = \Sigma \, \Delta Q_i \qquad (II.265)$$

unde: c — căldura specifică a amestecului de reacţie (se consideră egală cu căldura specifică a apei), kJ/mol·K; m — masa soluţiei studiate (se consideră egală cu masa apei de acelaşi volum), g;

c) numărului total de fotoni de căldură n_t:

$$n_{t_i} = \Delta Q_i/(h\nu) \qquad (II.266)$$

$$n_t = \Sigma \, n_{t_i} \qquad (II.267)$$

unde n_{t_i} este numărul de fotoni «de căldură» pentru perioade separate;

d) cantității totale de fotoni «chimici»:

$$n_c = n_g - n_t \quad (II.268)$$

e) numărului de molecule de H_2O_2 descompuse:

$$n_{H_2O_2} = \Delta C_{H_2O_2} V_r / 1000 \quad (II.269)$$

unde: V_r — volumul soluției studiate; ml; ΔC — diferența concentrațiilor de H_2O_2 la începutul și sfârșitul reacției (se determină prin metodele volumetrică și titrimetrică;

f) randamentului cuantic:

$$j = n_{H_2O_2} / n_c \quad (II.270)$$

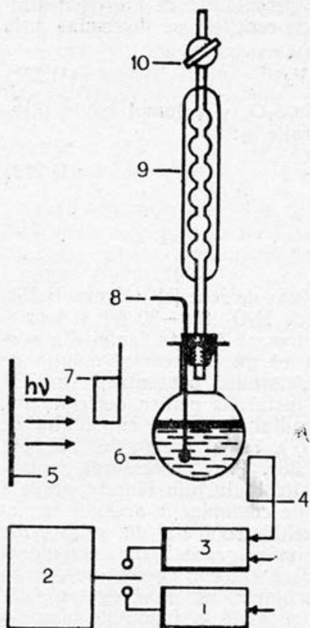


Fig. II.35. Schema instalației pentru determinarea randamentului cuantic: 1 — bloc electronic de temperatură; *2* — măsurător de flux de lumină și de temperatură; *3* — bloc electronic de flux de lumină; *4, 7* — detectoare de semiconductori; *5* — sursă de raze ultraviolete; *6* — balon de cuarț de 50—100 cm³; *8* — termocuplu de semiconductori; *9* — răcitor; *10* — robinet.

Modul de lucru

U t i l a j u l și r e a c t i v i i: instalație pentru determinarea randamentului cuantic (figura II.35), cronometru, H_2O_2 (20—30%)*, H_2SO_4 (4 mol/l), $(NH_4)_2MoO_4$ (soluție cu partea de masă de 30%), KI, $Na_2S_2O_3$ (soluție cu concentrația de 0,1 mol/l), amidon.

La determinarea randamentului cuantic se folosește instalația, schema căreia este prezentată în figura II.35.

Determinarea concentrației H_2O_2 prin metoda titrimetrică

Concentrațiile inițială și finală de H_2O_2 se determină prin modul următor: la 10 ml de H_2O_2 care se introduc într-un balon conic de 100 cm³ se adaugă 4 ml de soluție de H_2SO_4 cu concentrația de 4 mol/l, 0,4 g KI (exces), 3 picături soluție de $(NH_4)_2MoO_4$ cu partea de masă de 30%. Apoi acest amestec se titrează cu soluție de $Na_2S_2O_3$ cu concentrația de 0,1 mol/l

* Se folosește peroxidul de hidrogen purificat prin distilare în vid (pentru înlăturarea inhibitorilor care se introduc în soluția de H_2O_2 în procesul comerțului).

în prezența amidonului. Concentrația peroxidului de hidrogen (inițială sau nereacționată la întreruperea reacției) se determină prin expresia:

$$n_1 V_1 = n_2 V_2 \qquad (II.271)$$

unde n_1 și V_1 sunt concentrația de $Na_2S_2O_3$ și volumul lui la titrarea lui $V_2 = 10$ ml de H_2O_2 de concentrație n_2:

$$n_2 = \frac{n_1 V_1}{V_2} \qquad (II.272)$$

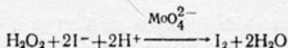
Determinarea randamentului cuantic

Balonul de cuarț de 50—100 cm³ (vas de reacție) (figura II.35), în care se introduc 40 ml de soluție de H_2O_2 (20—30 %) și termocuplul 8 se unește cu răcitorul și se fixează în fața fantei din scutul 1 (figura II.33). Paralel se iau 10 ml de aceeași soluție de H_2O_2 și prin metoda titrimetrică se determină concentrația inițială de H_2O_2. În continuare se montează instalația pentru determinarea randamentului cuantic, în fața balonului de cuarț cu soluție de H_2O_2 se fixează unul din detectori (*7*), iar al doilea detector (*4*) se instalează după balon (figura II.35). Prin deschiderea robinetului *10* se stabilește la zero nivelul lichidului din biureta gradată *7* (figura II.33) cu ajutorul vasului de comunicație *8*. Apoi se pune în circulație apa din răcitor, se închide robinetul *10*, se face din nou controlul nivelului de lichid în biureta gradată, care trebuie să fie egal cu cel din vasul de comunicare* (în caz contrar se deschide din nou robinetul *10* pentru un moment, iar după egalarea nivelurilor de lichid se închide). Apoi se pune în funcțiune lampa *5* și se așteaptă stabilirea regimului staționar al sursei de lumină. După eliminarea a 1—1,5 cm³ de O_2, se introduc simultan detectoarele de intensitate a fluxului de lumină (*4* și *7*), cronometrul și se fixează nivelul lichidului în biuretă (prin egalarea în prealabil a nivelurilor de lichid în biuretă și vasul comunicant). Acest moment se consideră începutul reacției. În continuare la fiecare 5 minute se înregistrează valorile de intensitate a fluxului de lumină, ale temperaturii în mediul de reacție (pentru aceasta «mărimea de înregistrare» se trece în poziția «I» sau «T») și schimbul nivelului lichidului în biureta gradată.

Datele experimentale se introduc în tabelul II.36. După 15—20 de măsurători se înregistrează nivelul lichidului din biureta grada-

---

* Sub acțiunea catalitică a MoO_4^{2-} peroxidul de hidrogen reacționează cu I^- în mediul de reacție acid prin formarea iodului molecular:



$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \xrightarrow{MoO_4^{2-}} I_2 + 2H_2O$$

tă 7 (figura II.33). Din diferența dintre nivelul final și cel inițial se calculează volumul de O_2 (ΔV) format în decursul reacției în baza căruia (luând în considerație și volumul de O_2 ($\Delta V'$) dizolvat în apă, care depinde de condițiile de efectuare a reacției, vezi tabelul II.35) se determină cantitatea $C_{H_2O_2}$ de H_2O_2 transformată în timpul reacției:

$$C_{H_2O_2} = \frac{(\Delta V + \Delta V')\,2 \cdot 1000}{22400 \cdot V_r}\ (\text{mol/l}) \qquad (II.273)$$

Prin metoda titrimetrică la sfârșitul (la întreruperea) reacției se determină concentrația finală de H_2O_2 și valoarea ΔC (cantitatea de H_2O_2 transformată la reacție), care se suprapune cu valoarea obținută din (II. 273).

Tabelul II.35. Dizolvarea O_2 în apă

T, K	288	293	298	303	313
Volumul de O_2, cm^3, dizolvat în 1 ml de H_2O ($1{,}013 \cdot 10^5$ Pa)	0,0341	0,0310	0,0283	0,0276	0,0231

În baza datelor experimentale se prezintă graficele $I_0 = f(t)$; $I = f(t)$; $Q = f(t)$; $T = f(t)$; vezi figura II.36, *a*, *b* și se calculează: n_g prin ecuația (II.263) (se determină prin însumarea valorilor medii, în interval de 5 min, ale diferenței intensităților I_0 și I_i ale fluxului). Valorile obținute se împart la $h\nu = \frac{h}{\lambda}$); Q_i și Q_g — (II.264), (II.265); n_{t_i} și n_t — (II.266), (II.267); n_c — (II.268); $n_{H_2O_2}$ — (II.269) și j — (II.270).

Datele calculate se introduc, de asemenea, în tabelul II.36. În baza datelor experimentale obținute (tabelul II.36) pot fi calculate și valorile constantelor A și φ (prin modul descris în lucrarea B.2).

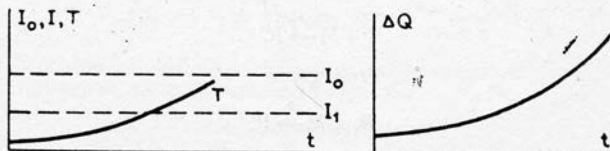


Fig. II.36. Graficele folosite pentru calculul fotonilor «chimici» (*a*) și «de «căldură» (*b*), adsorbiți la descompunerea fotochimică a peroxidului de hidrogen

Tabelul II.36. Randamentul cuantic

Temperatura inițială a amestecului de reacție este de ... K;
Volumul soluției inițiale de H_2O_2 este de ... ml;
Presiunea atmosferică este de ... Pa.

t, min	I_0	I_t	ΔI	T_t, K	ΔT	Q_t, kJ/mol	ΔQ_g, kJ/mol	n_g	n_{t_l}	n_z	v_{O_2}, cm³	$n_{H_2O_2}$	j

Se prezintă graficele $I_0=f(t)$; $I=f(t)$; $\Delta Q=f(t)$; $T=f(t)$.

Lucrarea 4

Studiul cinetic al procesului de polimerizare radicalică a metilmetacrilatului

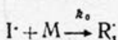
Scopul lucrării: determinarea constantei efective de viteză a procesului, ordinului de reacție în raport cu concentrația inițiatorului și argumentarea schemei mecanismului reacției de polimerizare radicalică a metilmetacrilatului.

Polimerizarea este o metodă de sinteză a polimerilor care constă în unirea moleculelor monomere printr-un mecanism de reacție în lanț. In dependență de natura chimică a promotorului, se disting polimerizarea radicalică și polimerizarea ionică. Studiul minuțios al mecanismului de polimerizare radicalică a evidențiat particularitățile reacției în lanț, respectiv existența celor trei etape: inițierea, propagarea și întreruperea lanțului. Schematic polimerizarea radicalică poate fi redată astfel:

Inițierea:

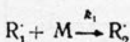


$$I_2 \xrightarrow{k_d} 2I^\cdot$$

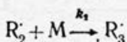


$$I^\cdot + M \xrightarrow{k_0} R_1^\cdot$$

Propagarea:

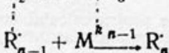


$$R_1^\cdot + M \xrightarrow{k_1} R_2^\cdot$$



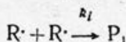
$$R_2^\cdot + M \xrightarrow{k_2} R_3^\cdot \qquad \text{Schema (II.16)}$$

$\vdots \qquad \vdots$

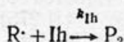


$$R_{n-1}^\cdot + M \xrightarrow{k_{n-1}} R_n^\cdot$$

Intreruperea:

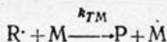


$$R\cdot + R\cdot \xrightarrow{k_i} P_1$$

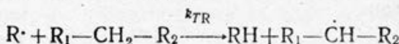


$$R\cdot + Ih \xrightarrow{k_{Ih}} P_2$$

Transfer de lanț:



$$R\cdot + M \xrightarrow{k_{TM}} P + \dot{M}$$



$$R\cdot + R_1{-}CH_2{-}R_2 \xrightarrow{k_{TR}} RH + R_1{-}\dot{C}H{-}R_2$$



$$R\cdot + S \xrightarrow{k_{TS}} P + \dot{S}$$

unde: I_2 — inițiator; $I\cdot$ — particulă activă (radical); M — monomer; $R_1^{\cdot}$, $R_2^{\cdot}$, $R_3^{\cdot}$, ..., $R_{n-1}^{\cdot}$ — radicali; P — produși; k_d — constanta de disociere termică a inițiatorului; k_0 — constanta vitezei de inițiere; $k_1 \simeq k_2 \simeq k_3 \simeq ... \simeq k_n = k_p$ — constanta de viteză de propagare a lanțului; k_t — constanta de întrerupere pătratică a lanțului; k_{Ih} — constanta de viteză de inhibare; k_{TM} — constanta de viteză de transfer la monomer; k_{TR} — constanta de viteză de transfer la produs; k_{TS} — constanta de viteză de transfer la solvent.

Considerând că reacția de polimerizare include doar inițierea termică, propagarea (cu participarea radicalilor activi, fără transfer de lanț) și întreruperea pătratică (anume astfel poate avea loc polimerizarea metilmetacrilatului), ecuația vitezei de polimerizare radicalică se poate obține în felul următor: se scrie ecuația vitezei de inițiere:

$$v_i = k_i C_{I_2} \qquad (II.274)$$

unde C_I este concentrația inițiatorului, apoi ecuația vitezei de reacție:

$$v_P = -\frac{d[M]}{dt} = k_P [R\cdot]\ [M] \qquad (II.275)$$

După aceasta se reprezintă viteza reacției de întrerupere pătratică

$$-v_t = k_t\ [\dot{R}]\ [\dot{R}] = k_t\ [\dot{R}]^2 \qquad (II.276)$$

Schimbul concentrației radicalilor activi în sistem (în lipsa inhibitorilor) se poate prezenta prin expresia:

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = v_i - k_t[\dot{R}]^2 \qquad (II.277)$$

Considerând condițiile de staționaritate $\left(\frac{d[R\cdot]}{dt} = 0\right)$ din (II.277), rezultă:

$$[\dot{R}] = \frac{v_i^{1/2}}{k_t^{1/2}} \quad (II.278)$$

Substituind în (II.278) valoarea v_i prin expresia (II.274) şi introducând ecuaţia obţinută în (II.275), se obţine ecuaţia cinetică a procesului de polimerizare radicalică:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p k_i^{1/2}}{k_t^{1/2}} [M] [C_{I_2}]^{1/2} \quad (II.279)$$

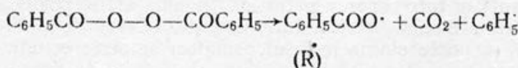
sau

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_{ef} \; [C_{I_2}]^{1/2} \quad (II.280)$$

unde:

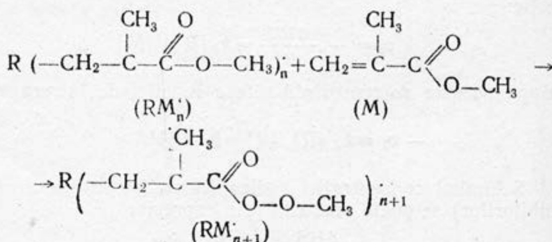
$$k_{ef} = \frac{k_p k_i^{1/2}}{k_t^{1/2}} [M]$$

Privitor la polimerizarea metilmetacrilatului se cunoaşte că aceasta poate avea loc în faza condensată în lipsa solventului. Polimerizarea completă are loc în decurs de 30 min. Polimerizarea deplină a monomerului conduce la formarea unui bloc care capătă forma vasului de reacţie. Ca iniţiator poate fi folosit peroxidul de benzoil, care la temperaturi comparativ joase se descompune, generând doi radicali liberi:



$$C_6H_5CO{-}O{-}O{-}COC_6H_5 \rightarrow C_6H_5COO^{\cdot} + CO_2 + \underset{(\dot{R})}{C_6H_5^{\cdot}}$$

Propagarea lanţului la polimerizarea radicalică a metilmetacrilatului poate fi exemplificată prin reacţia:



La desfăşurarea procesului de polimerizare radicalică a metilmetacrilatului se schimbă volumul amestecului de reacţie şi deci studiul cinetic poate fi efectuat prin utilizarea metodei dilatometrice de analiză.

În cazul examinat viteza medie de reacție se calculează prin expresia:

$$v_P = \Delta V' / (V' \delta_m \Delta t) \quad (II.281)$$

unde: Δt — intervalul de timp între două măsurători succesive; $\Delta V'$ — variația volumului amestecului de reacție în intervalul de timp Δt; V — volumul inițial al amestecului de reacție măsurat la temperatura camerei; V' — volumul inițial al amestecului de reacție la temperatura de desfășurare a procesului de polimerizare ($V' = V [1 + d_m (T_P - T_C)]$, unde $d_m = 0{,}001$ ml/grad — coeficientul de dilatare a metilmetacrilatului; T_P — temperatura la care are loc procesul de polimerizare; T_C — temperatura de cameră); $\delta_m = \frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_p}$ — diferența volumelor specifice ale monomerului și polimerului ($\rho_m = 1{,}19$ g/cm^3; $\rho_p = 0{,}937$ g/cm^3).

Modul de lucru

Aparatele și reactivii: catetometru (vezi anexa 2), soluție de peroxid de benzoil de 0,005 g/ml; 0,004 g/ml; 0,003 g/ml; și 0,002 g/ml în metilmetacrilat*, metilmetacrilat pur.

I. Determinarea vitezei de reacție a procesului de polimerizare.

1. Prin volumul de 100 ml de soluție de peroxid de benzoil (concentrația este numită de profesor) în metilmetacrilat și 50 ml de metilmetacrilat pur în decurs de 30 min se trece argon sau azot (pentru substituția completă a oxigenului).
2. Dilatometrul, prin care în prealabil, de asemenea, se trece argon sau azot, se umple cu soluția preparată de metilmetacrilat cu ajutorul unei seringi cu ac lung în așa mod, încât meniscul soluției să fie puțin observat în sfera dilatometrului.
3. Dilatometrul se închide cu un dop și se introduce în termostat, la care în prealabil a fost stabilită temperatura de 323K.
4. Peste 5 min după introducerea dilatometrului în termostat se fixează nivelul meniscului cu ajutorul catetometrului. Măsurătorile următoare se fac peste fiecare 3 min în decurs de 30 min.

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.37.

II. Determinarea ordinului de reacție în raport cu concentrația inițiatorului și constantei efective de viteză. Prin modul de lucru descris în p. I. se determină viteza medie de reacție pentru 4—5 concentrații de peroxid de benzoil (de la 0,002 până la 0,005 g/ml, după indicația profesorului)**.

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.37 și II.38. În baza datelor obținute, prin metoda grafică ($\lg v =$

---

* Nu se permite folosirea peroxidului de benzoil în stare solidă, din cauza instabilității lui și posibilității de a se descompune, provocând o explozie.

** Se folosește soluția peroxidului de benzoil în metilmetacrilat.

$=f$ ($\lg C_{I_2}$), se determină ordinul de reacție în raport cu concentrația inițiatorului. În conformitate cu ecuația II.280

$$v_P = k_{ef} \, [C_{I_2}]^{1/2} \tag{II.282}$$

sau

$$\lg v_P = \lg k_{ef} + 0{,}5 \lg C_{I_2} \tag{II.283}$$

Se verifică dacă are loc o astfel de dependență în cazul examinat (ceea ce confirmă mecanismul presupus al procesului de polimerizare al metilmetacrilatului). Se determină, prin metoda grafică, în baza ecuației (II.283), utilizând datele experimentale din tabelul II.38, valoarea k_{ef} (constantei efective de polimerizare).

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.37. Viteza de reacție a procesului de polimerizare

Temperatura de cameră este de ... K.
Temperatura la care are loc procesul de polimerizare este de ... K;
Volumul inițial al amestecului de reacție este de ... ml.

C_{I_2}, mol/l	t, min	Indicațiile catetometrului	V' ml.	v_P	$\overline{v_P}$

Tabelul II.38. Ordinul de reacție în raport cu C_{I_2} și k_{ef}

C_{I_2}	
$\lg C_{I_2}$	
v_P	
$\lg v_P$	

Se trasează graficul $\lg v_P = f(\lg c_{I_2})$,

$n = \ldots$

$k_{ef} = \ldots$

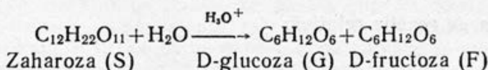
C. Cataliza acido-bazică

Lucrarea 1

Inversia zaharozei

Scopul lucrării: studiul dependenţei vitezei de reacţie de concentraţia catalizatorului H_3O^+; determinarea constantei de viteză globală k_{cat}, specifică acidă $k_{H_3O^+}$ şi a reacţiei necatalizate k_{necat}, calculul valorii $\Delta E = E_{necat} - E_{cat}$ şi determinarea efectului salin.

Zaharoza în soluţii apoase se hidrolizează şi ca rezultat se obţin glucoza şi fructoza. Acest proces este catalizat prin ioni de H_3O^+ (cataliză specifică acidă). Schema generală poate fi scrisă sub forma:



$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \xrightarrow{H_3O^+} C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Zaharoza (S) D-glucoza (G) D-fructoza (F)

iar mecanismul de reacţie este redat prin schema (II.4). Aceasta este o reacţie de ordinul doi şi legea vitezei poate fi scrisă sub forma:

$$v = k' [S] [H_2O]$$

Dar reacţia decurge în soluţii apoase, $[H_2O] \gg [S]$. Concentraţia iniţială a zaharozei este de 10—20 % sau 0,06 mol/l, iar $[H_2O] = 4{,}44$ mol/l. La sfârşitul reacţiei rămân nereacţionaţi 4,38 mol/l de H_2O, deci concentraţia apei în decursul reacţiei poate fi considerată constantă. Astfel ecuaţia cinetică devine:

$$v = k [S] \tag{II.284}$$

deoarece şi concentraţia catalizatorului în timpul reacţiei este constantă. Valoarea constantei de viteză k depinde de concentraţia ionilor H_3O^+:

$$k = k_{H_3O^+}[H_3O^+] \tag{II.285}$$

sau

$$\lg k = \lg k_{H_3O^+} - pH \tag{II.286}$$

Astfel se poate conchide că în condiţiile menţionate reacţia de inversie a zaharozei decurge ca o reacţie de ordinul unu (pseudomonomoleculară) şi respectă legitatea:

$$k = 1/t \ln \frac{C_0}{C_0 - C_x} \tag{II.287}$$

unde C_0 şi $(C_0 - C_x)$ sunt concentraţiile zaharozei iniţiale ($t = 0$) şi la timpul t.

Zaharoza este dextrogiră ($[\alpha]_x^{20}=66,5°$), iar amestecul de glucoză şi fructoză levogir, deoarece glucoza roteşte planul de polarizare la dreapta ($[\alpha]_x^{20}=52,7°$) şi fructoza la stânga ($[\alpha]_x^{20}=-92°$). Intrucât fructoza roteşte planul de polarizare la stânga, în decursul hidrolizei unghiul de rotaţie se micşorează esenţial, căpătând chiar şi valori negative. Insemnând prin α_0, α_t şi α_∞ unghiurile de rotaţie la începutul reacţiei, la timpul t şi, corespunzător, la sfârşitul reacţiei, concentraţiile zaharozei pot fi înlocuite prin diferenţa unghiurilor de rotaţie proporţionale cu concentraţiile:

$$C_0=\text{const }(\alpha_0-\alpha_\infty) \qquad (II.288)$$

$$C_x=\text{const }(\alpha_0-\alpha_t) \qquad (II.289)$$

$$C_0-C_x=\text{const }(\alpha_t-\alpha_\infty) \qquad (II.290)$$

Deci:

$$k=\frac{2,303}{t}\lg\frac{\alpha_0-\alpha_\infty}{\alpha_t-\alpha_\infty} \qquad (II.291)$$

iar viteza de reacţie relativă:

$$v=\frac{\alpha_t'-\alpha_t''}{t''-t'} \qquad (II.292)$$

unde α_t' şi α_t'' reprezintă valorile unghiurilor de rotaţie la timpurile t' şi t''.

Modul de lucru

Utilajul şi reactivii: polarimetru, termostatat, soluţie de zahăr de 10 %, 15 % sau 20 % (se pregăteşte înainte de efectuarea lucrării prin dizolvarea cantităţii corespunzătoare de zahăr în apă distilată într-un balon cotat de 100 cm^3). Concentraţia este indicată de profesor. Acid clorhidric (1 mol/l, 2 mol/l; 3 mol/l; 4 mol/l), clorură de sodiu.

Schema şi modul de lucru cu polarimetrul

Deci, după cum s-a menţionat mai sus, viteza de inversie a zaharozei (zaharul de trestie) se stabileşte prin măsurarea unghiului de rotaţie a planului de polarizare care se modifică în timp. In acest scop se foloseşte polarimetrul cu penumbră.

Schema polarimetrului este dată în figura II.37.

Principiul de funcţionare a polarimetrului

Polarizorul *3* constă din 2 prisme ale lui Nicol. Prisma cu dimensiuni mai mici acoperă jumătate din câmpul ocular. Planurile

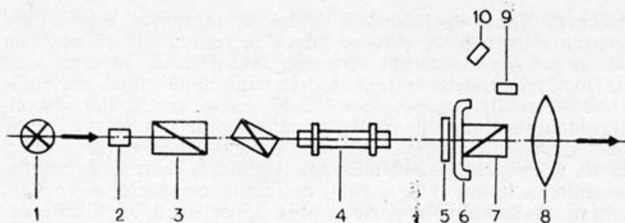


Fig. II.37. Schema polarimetrului: *1* — sursă de lumină; *2* — filtru de lumină; *3* — polarizor (constă din două prisme Nicol); *4* — tub polarimetric; *5* — limb; *6* — indicator; *7* — analizor (prisma lui Nicol); *8* — ocular; *9* — lentilă; *10* — oglindă

de polarizare ale acestor prisme se găsesc sub un unghi față de altul. Din această cauză câmpul care se vede în ocularul *8*, este împărțit în 2 jumătăți, ce se deosebesc după culoare și intensitatea iluminării. Polarizorul e fix.

Analizorul 7 se poate roti în jurul axei optice a aparatului. Prin rotirea analizorului se poate găsi o poziție, la care prismele lui Nicol se încrucișează și lumina nu trece. Dacă între polarizor și analizator se introduce o substanță optic activă, atunci câmpul ocular se luminează și pentru a obține din nou întuneric e nevoie de a roti analizorul cu un unghi oarecare. Fixarea polarizorului la întuneric nu poate fi realizată suficient de exact, de aceea se stabilește egalitatea iluminării ambelor jumătăți ale câmpului ocular (aranjarea la penumbră). La o altă poziție a analizorului câmpul ocular este împărțit în două părți diferite după iluminare sau e iluminat intens în întregime.

Acest dispozitiv permite efectuarea măsurătorilor cu precizie mai mare. Dacă poziția de penumbră este stabilită corect (figura II.38, *b*), atunci cea mai mică rotație a analizorului în dreapta (figura II.38, *c*) ori în stânga (figura II.38, *a*) determină anularea egalității iluminărilor celor două câmpuri vecine. Ca sursă de lumină se folosește o lampă electrică. Pentru a obține lumină monocromatică

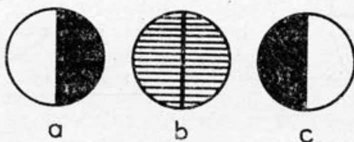


Fig. II.38. Câmpul ocular în polarimetrul cu penumbră

se utilizează filtrul de lumină. Unghiul de rotaţie al analizorului se determină după limb, care se mişcă la rotaţia lui, şi noniusul imobil cu precizie de zecimi de grad. Măsurătorile se efectuează astfel. Numărul gradelor întregi se determină după utlima diviziune (a scării centrale), care se găseşte după zeroul vernierului; zecimile de grad se determină pe partea dreaptă a scării vernierului după diviziunea care într-o poziţie oarecare coincide cu diviziunea scării principale a limbului. Aşa se măsoară unghiurile pozitive de rotaţie. De exemplu, în figura II.39 unghiul de rotaţie are mărimea de 21,0°. La rotirea analizorului în partea opusă se măsoară unghiurile negative de rotaţie. Zecimile de grad se determină după diviziunile din partea stângă a scării noniusului.

I. Studierea influenţei catalizatorului H_3O^+ la hidroliza zaharozei şi determinarea valorii Δ E. A. Determinarea constantei de viteză în absenţa catalizatorului k_{necat}. Soluţia de zahăr după filtrare cu volumul de 100 ml se transferă într-un balon conic care se astupă cu un dop şi se introduce în termostat (nivelul de apă în termostat trebuie să fie la acelaşi nivel ca şi soluţia). Se termostatează 20 min la temperatura de 313 K (323 K). Apoi cu pipeta se iau probe (prima după 20 min de la introducerea soluţiei în termostatat) la fiecare oră, se introduc în polarimetru şi se determină valorile unghiului de rotaţie α_t. Reacţia decurge încet şi se termină peste 10—12 ore. Pentru determinarea valorii α_∞, din soluţia iniţială de zahăr se iau 40 ml care se introduc într-un balon conic de 100 cm³ unit cu răcitor tubular cu apă şi se încălzesc timp de 180 min la temperatura de 343 K (se foloseşte baia de apă). Valoarea α_0 se determină în mod grafic: $\lg(\alpha_t-\alpha_0)=f(t)$, figura II.40, prin extrapolarea dreptei obţinute până la interceptul cu ordonata la $t=0$ (în acest caz $\lg(\alpha_0-\alpha_\infty)=\lg(\alpha_t-\alpha_\infty)$ şi din această expresie se calculează α_0). Determinarea k_{necat} se efectuează aplicând ecuaţia (II.291). Datele experimentale şi calculate se introduc în tabelul II.39.

B. Determinarea constantei de viteză k_{cat} în prezenţa catalizatorului HCl. Soluţia de zahăr cu volumul de 50 ml (concentraţia este

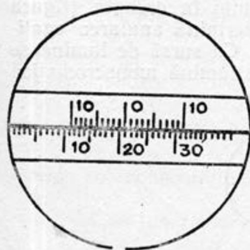


Fig. II.39. Măsurarea unghiului

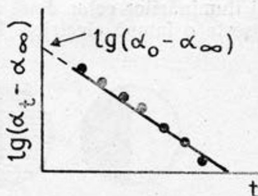


Fig. II.40. Determinarea grafică a unghiului α_0.

indicată de profesor) după filtrare se introduce într-un balon conic și apoi se termostatează (la temperatură indicată de profesor, care poate varia de la 293 K până la 313 K). In alt balon conic se termostatează o soluție de 50 ml de HCl (concentrația este indicată de profesor). După 20 min (necesare pentru termostatare) cele două soluții se amestecă, citindu-se timpul ($t=0$) și la fiecare 3 min (3 măsurători), 5 min (5 măsurători), 10 min. (2 măsurători), 30 min (2 măsurători) se fac citirile la polarimetru (se determină valorile α_t).

Imediat după amestecul soluției de zahăr și acid clorhidric, din vasul de reacție se iau 20 ml de soluție, care se introduc într-un balon conic de 100 cm³, unit cu un răcitor tubular cu apă și se încălzește într-o baie de apă la 333 K timp de 60 min. Apoi soluția se răcește până la temperatura de studiu și se măsoară α_∞. Valoarea α_0 se determină prin metoda grafică ca și în cazul precedent (figura II.40). Determinarea constantei de viteză k_{cat} se efectuează prin ecuația (II.291).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.40.

C. Determinarea valorii ΔE (scăderii energiei de activare în prezența catalizatorului). Prin modul descris în p. A și B se determină valorile k_{necat} și k_{cat}. Deoarece

$$k_{necat}=A_1\ e^{-E_{necat}/RT}$$

iar

$$k_{cat}=A_2\ e^{-E_{cat}/RT}$$

admițând că valorile A_1 și A_2 nu diferă esențial ($A_1 \approx A_2$), se poate scrie:

$$k_{cat}/k_{necat}=e^{\Delta E/RT} \qquad \text{(II.293)}$$

unde R este constanta universală a gazelor (8,314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

Din expresia (II.293) se calculează valoarea ΔE, care indică scăderea energiei de activare în prezența catalizatorului cu o oarecare aproximație (deoarece hidroliza zaharozei și în absența acidului este catalizată și de ionii de H_3O^+ care se formează prin disocierea apei).

II. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația catalizatorului. Prin modul descris în p. I. B se determină valorile α_t la 6—8 intervale de timp pentru soluții care conțin aceeași concentrație de zahăr și diferite concentrații de HCl (de la 1mol/l până la 4 mol/l și se indică de profesor).

Din datele experimentale se calculează pentru fiecare amestec de reacție valorile de viteză relativă v_t cu ecuația (II.292), iar apoi prin metoda grafică $v_t=f(t)$, la fel ca în lucrarea A.4 (vezi figura II.31), se determină valoarea v_0. Prin metoda grafică ($\lg v_0 = f(\lg C_{H_3O^+})$), vezi figura II.2, sau metoda de calcul a lui van't Hoff (II.20) se determină ordinul de reacție în raport cu $[H_3O^+]$.

Datele experimentale şi calculate se introduc în tabelele II.41 şi II.42.

III. Determinarea constantei specifice acide $k_{H_3O^+}$. Prin modul de lucru descris în p. I. B se determină valorile α_0, α_t şi α_∞, se calculează constanta globală de viteză pentru patru soluţii care conţin o concentraţie constantă de zahăr (indicată de profesor) şi patru concentraţii de acid clorhidric (de la 1 mol/l până la 4 mol/l, numită de profesor). Temperatura de reacţie (de la 293 K până la 313 K) la fel este numită de profesor. Constanta $k_{H_3O^+}$ se calculează prin metoda grafică.

Din ecuaţia (II.285) rezultă că panta graficului $k=f([H_3O^+])$ permite calcularea $k_{H_3O^+}$. Din (II.286) rezultă că din graficul $\lg k = f(pH)$ la intersecţia dreptei obţinute cu axa ordonatelor, când $pH=0$, $\lg k = \lg k_{H_3O^+}$.

Datele experimentale şi calculate se introduc în tabelele II.40 şi II.43.

IV. Determinarea efectului salin. La efectuarea acestui experiment în mediul de reacţie, imediat după amestecul zaharozei cu acidul clorhidric de anumite concentraţii (indicate de profesor), se dizolvă o cantitate anumită de clorură de sodiu (cu partea de masă de la 8 până la 20 %, care este indicată de profesor). Modul de lucru este acelaşi ca şi în p. I. B. Determinarea valorilor α_0, α_t şi α_∞ în prezenţa clorurii de sodiu se efectuează în aceleaşi condiţii (temperatura, concentraţia zaharozei şi acidului clorhidric) de lucru pentru a compara rezultatele şi a determina efectul salin.

Datele experimentale şi calculate se introduc în tabelele II.40 şi II.44.

Determinând datele experimentale corespunzătoare la patru-cinci concentraţii diferite de NaCl, se poate stabili dependenţa constantei de viteză de forţa ionică, iar efectuând experienţa la trei temperaturi (se determină de fiecare dată α_0, α_t, α_∞ şi constanta de viteză) în absenţa NaCl se poate afla energia de activare a reacţiei catalitice, iar din datele obţinute în p. I. C., se poate calcula şi valoarea efectivă a energiei de activare a reacţiei necatalizate.

V. Aprecierea erorii de măsurare.

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{2\Delta\alpha}{(\alpha_0-\alpha_\infty)\,2{,}303\,\lg(\alpha_0-\alpha_\infty)} + \frac{2\Delta\alpha}{(\alpha_t-\alpha_\infty)\,2{,}303\,\lg(\alpha_t-\alpha_\infty)} \quad \text{(II.294)}$$

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{2\Delta\alpha}{\alpha' - \alpha''} + \frac{2\Delta t}{t'' - t'} \quad \text{(II.295)}$$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.39. Constanta de viteză a reacţiei necatalizate

... ml de zaharoză de ... %;
T= ... K;
Unghiul iniţial de rotaţie α_0= ...
Unghiul final de rotaţie α_∞= ...

t, min	α_t	$\alpha_t-\alpha_\infty$	$\alpha_0-\alpha_\infty$	$k_{necat}=\frac{2{,}303}{t}\lg\frac{\alpha_0-\alpha_\infty}{\alpha_t-\alpha_\infty}$	$k_{m,\ necat}$	$\Delta k/k$, %

Se trasează graficul $\lg(\alpha_t-\alpha_\infty)=f(t)$.

Tabelul II.40. Constanta de viteză a reacţiei catalitice

... ml de zaharoză de ... %;
... ml de HCl de ... mol/l;
T= ... K.
Unghiul iniţial de rotaţie α_0= ...
Unghiul final de rotaţie α_∞= ...

t, min	α_t	$\alpha_t-\alpha_\infty$	$\alpha_0-\alpha_\infty$	$k_{cat}=\frac{2{,}303}{t}\lg\frac{\alpha_t-\alpha_\infty}{\alpha_0-\alpha_\infty}$	$k_{m,\ cat}$	$\Delta k/k$, %

E= . . .

Tabelul II.41. Viteza de reacţie

... ml de zaharoză de ... %;
... ml de HCl de ... mol/l;
T= ... K;

t, min	α_t	v_t	v_0

Se trasează graficul $v_t=f(t)$.

Tabelul II.42. Ordinul de reacţie

v_0, mol/l·s	
[HCl], mol/l	

n= . . .
Se trasează graficul $\lg v_0=f(\lg\ [HCl])$.

Tabelul II.43. Constanta $k_{H_3O^+}$

k	
$\lg k$	
$[H_3O^+]$	
pH	

$k_{H_3O^+} = \ldots$

Se trasează graficele $k=f([H_3O^+])$; $\lg k=f(\text{pH})$.

Tabelul II.44. Efectul salin

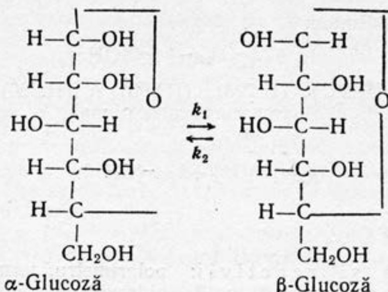
[NaCl], %	
$k_{m(NaCl)}$	
$k_{m(NaCl)}/k_m$	

Lucrarea 2

Mutarotaţia glucozei

Scopul lucrării: studierea dependenţei vitezei de reacţie (constantei de viteză experimentală) de concentraţia catalizatorului (H_3O^+ şi OH^-); determinarea constantelor de viteză $k_{H_3O^+}$, k_{OH^-}, k_0; a expresiei pentru constanta globală a catalizei acido-bazice, a efectului salin; a valorilor ΔE, E_a (când procesul este catalizat de H_3O^+ şi OH^-) şi E_{necat}.

În soluţia proaspăt preparată de α şi β-glucoză are loc acumularea izomerului al doilea şi peste un interval de timp se stabileşte echilibrul:



α-Glucoză β-Glucoză

În decursul acestui proces are loc schimbul unghiului de rotație al planului de polarizare a luminii (la 293 K pentru α-glucoză $\alpha = +110{,}1°$, pentru β-glucoză $\alpha = +19{,}3°$, iar pentru amestec, la echilibru, $\alpha = +52{,}5°$).

Întrucât reacția examinată este reversibilă, constanta de viteză observată, calculată prin ecuația corespunzătoare reacției ireversibile de ordinul unu, reprezintă suma valorilor constantelor reacției directe k_1 și inverse k_2:

$$k = k_1 + k_2 \qquad (II.296)$$

Reacția examinată este catalizată atât de acizi, cât și de baze și poate fi considerată drept exemplu de cataliză specifică prin acizi și baze.

Viteza de reacție (constanta de viteză) experimentală poate fi determinată în baza măsurătorilor unghiului de rotație al planului de polarizare a luminii prin folosirea polarimetrului cu penumbră (vezi lucrarea C.1, figurile II.37—II.39). Pentru calcule se folosesc următoarele ecuații:

$$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}$$

(vezi (II.291)). Constanta de viteză observată k se calculează prin ecuația (II.291) și poate fi redată sub forma:

în mediul acid:

$$k = k_{H_3O^+} [H_3O^+] \qquad (II.297)$$

sau după logaritmare:

$$\lg k = \lg k_{H_3O^+} + \lg [H_3O^+] \qquad (II.298)$$

în mediul neutru:

$$k = k_0 \qquad (II.299)$$

în mediul bazic:

$$k = k_{OH^-} [OH^-] \qquad (II.300)$$

sau după logaritmare:

$$\lg k = \lg k_{OH^-} + \lg [OH^-] \qquad (II.301)$$

Din ecuațiile (II.297), (II.298), (II.299) și (II.300) se determină $k_{H_3O^+}$, k_{OH^-} și k_0. Valoarea constantei globale k_S se redă prin expresia.

$$k_S = k_0 + k_{H_3O^+}[H_3O^+] + k_{OH^-}[OH^-] \qquad (II.302)$$

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: polarimetru, termostat, glucoză (α și β), acid clorhidric (2 mol/l), hidroxid de sodiu (0,02 mol/l), clorură de sodiu.

I. Determinarea constantelor de viteză k, catalitice acide $k_{H_3O^+}$, catalitice bazice k_{OH^-} și necatalizate k_0. A. 5 g de glucoză (cântărită la balanța tehnică se transferă cantitativ (prin folosirea apei distilate încălzite în prealabil la temperatura experienței) într-un balon cotat de 50 cm³ (apă se adaugă până la cotă). Se fixează timpul când începe ($t=0$) și se termină (t) dizolvarea glucozei. Valoarea semisumei acestor valori ($\Delta t/2$) se consideră începutul reacției. Soluția obținută filtrată (dacă este necesar) se transferă apoi într-un balon conic de 100 cm³, care se introduce în termostat (nivelul de apă din termostat trebuie să acopere complet soluția), apoi imediat cu pipeta se ia din el prima probă de soluție, care se introduce în cuva polarimetrului și se determină unghiul de rotație α_t. După măsurarea unghiului soluția din cuva polarimetrului se toarnă din nou în balonul conic termostatat*. Măsurători similare se efectuează în decursul reacției la fiecare 1—2 min de la începutul ei. Se recomandă ca înainte de a introduce fiecare probă în cuva polarimetrului să fie clătită de două ori cu aceeași soluție, iar balonul conic în care are loc reacția să fie astupat cu un dop. Temperatura de reacție este indicată de profesor.

Pentru determinarea valorii α_∞, 20 ml de soluție inițială de glucoză se transferă într-un balon conic de 50 cm³, care se termostatează la temperatura de 313 K timp de două ore. Apoi soluția se răcește până la temperatura de reacție și se determină α_∞ (în același mod ca și α_t). Valoarea α_0 se determină prin metoda grafică $(\lg \alpha_t - \alpha_\infty) = f(t)$, ca și în lucrarea C. 1 (vezi figura II.40, pag. 336). Datele experimentale obținute se folosesc la calculul valorilor k_0 și $k_{0,m}$ (constantei k_0 medii).

B. Prin modul descris mai sus (p. A) se determină valorile medii ale constantei de viteză k_m în prezența catalizatorului H_3O^+. În acest caz cantitatea de glucoză cântărită se dizolvă în soluții de

* Când reacția se efectuează la temperatura camerei, soluția de studiat este lăsată în cuva polarimetrului până la întreruperea reacției (de regulă, se efectuează circa 8—10 măsurători ale valorii α_t).

acid clorhidric de concentrații diferite. De exemplu: a) $1\cdot10^{-2}$ mol/l; b) $0{,}75\cdot10^{-2}$ mol/l; c) $0{,}5\cdot10^{-2}$ mol/l; d) $0{,}25\cdot10^{-2}$ mol/l (concentrațiile pot avea valori de la $1\cdot10^{-2}$ până la $1\cdot10^{-3}$ mol/l și se indică de profesor). Fiecare experiență (din cele 4 necesare) se efectuează separat. Măsurarea unghiului de rotație în acest caz se efectuează la fiecare 3—5 min. Valoarea α_∞ poate fi determinată în modul descris în p. A (în prezența catalizatorului reacția se termină mai repede) sau se folosește cea determinată în experiența precedentă (p. A). Analog ca în p. A se determină valorile α_0, k_t și k_m (constanta experimentală medie).

Valoarea $k_{H_3O^+}$ se determină prin metoda grafică, folosind dependența $k_m=f\ (H_3O^+)$ sau $\lg k_m=f\ (\lg\ [H_3O^+])$, tot așa ca și în lucrarea C.1 (vezi pag. 338).

C. Prin modul descris în p. B se determină valorile constantei experimentale k_m în prezența catalizatorului OH^-. In acest caz concentrația soluției de hidroxid de sodiu poate fi, de exemplu: a) 0,01 mol/l; b) 0,005 mol/l; c) 0,0025 mol/l; d) 0,001 mol/l (de la 0,01 mol/l până la 0,001 mol/l și se indică de profesor). In baza valorilor k_m calculate pentru patru concentrații de hidroxid, folosind expresiile (II.300) și (II.301), prin metoda grafică, se determină k_{OH^-}, tot așa cum în p. B se află $k_{H_3O^+}$.

D. In baza datelor obținute la aceeași temperatură pentru valorile $k_{H_3O^+}$, k_0 și k_{OH^-} se prezintă expresia pentru constanta de viteză generală de cataliză acido-bazică (vezi (II.302)).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.45—II.47.

II. Determinarea constantelor de viteză ale reacțiilor directe k_1 și opuse k_2 ale procesului reversibil de mutarotație a glucozei.

Pornind de la α-glucoză, se poate scrie:

la timpul $t=0$	$C_\alpha=1$	$C_\beta=0$
t	$C_\alpha=1-x$	$C_\beta=x$
t_∞	$C_\alpha=1-x_\infty$	$C_\beta=x_\infty$

La echilibru, când temperatura de reacție este de 293 K, se poate scrie ecuația:

$$110{,}1\ (1-x_\infty)+19{,}3\ x_\infty=52{,}5 \qquad (II.303)$$

Deci:

$$x_\infty=0{,}63$$

în baza ecuației (II.47) rezultă:

$$k_1+k_2=\frac{2{,}303}{t}\lg\frac{0{,}63}{0{,}63-x} \qquad (II.304)$$

iar constanta de echilibru:

$$K_e = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_\infty}{1 - x_\infty} = 1{,}7 \qquad \text{(II.305)}$$

Deci, pentru calculul constantelor individuale k_1 şi k_2, e necesar a determina schimbul valorilor x în timp

Deoarece $x = \frac{\alpha_t + 19{,}3}{\alpha_0}$, în mod experimental, ca şi în p. B, se determină α_t, α_∞ şi α_0. In baza acestor date se deduc valorile x pentru anumite intervale de timp şi se calculează suma k_1+k_2. Apoi se determină suma k_1+k_2 medie. Cunoscând suma constantelor k_1+ $+k_2$ şi raportul acestor constante $k_1/k_2=K_e$, se calculează k_1 şi k_2. Datele experimentale şi calculate se introduc în tabelul II.48.

III. Determinarea valorilor ΔE , $E_{a,\,cat}$ şi $E_{a,\,necat}$. Prin modul descris în p. II se determină constantele de viteză ale reacţiilor directe şi opuse ale procesului catalizat (vezi p. I B sau C, p. II) şi necatalizat (vezi p. I A, p. II) la aceeaşi temperatură.

Raporturile constantelor medii obţinute (prin admiterea că valorile factorilor preexponenţiali ale reacţiilor catalizate şi necatalizate nu diferă esenţial) se pot scrie:
pentru reacţia directă

$$k_{1,\,cat}/k_{1,\,necat} = e^{\Delta E'/RT} \qquad \text{(II.306)}$$

pentru reacţia inversă

$$k_{2,\,cat}/k_{2,\,necat} = e^{\Delta E''/RT} \qquad \text{(II.307)}$$

unde R este constanta universală a gazelor (8,314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), iar $\Delta E'$ şi $\Delta E''$ reprezintă corespunzător scăderea energiei de activare a reacţiilor directe şi inverse.

Efectuând experienţa la câteva (minimum două) temperaturi (menţinând concentraţiile iniţiale ale glucozei şi catalizatorului aceleaşi), prin modul descris în p. I (B sau C) se determină constantele de viteză medii directe şi opuse (prin modul descris în p. II) la diferite temperaturi. În baza datelor obţinute se determină prin metoda grafică (vezi figura II.11) energia de activare a reacţiilor directe E'_a şi inverse E''_a . Energia acestor reacţii necatalizate se calculează din expresiile:

$$E'_{a,\,necat} = \Delta E' + E'_a \qquad \text{(II.308)}$$

$$E''_{a,\,necat} = \Delta E'' + E''_a \qquad \text{(II.309)}$$

Datele experimentale şi calculate se introduc în tabelele II.48 şi II.49.

IV. Determinarea efectului salin şi dependenţa constantei de viteză experimentală (în mediul neutru) de forţa ionică. Acest experiment se realizează prin modul descris în p. I. A, numai că în acest caz glucoza se dizolvă în soluţie apoasă de clorură de sodiu cu concentraţiile: a) 10 %; b) 15 %; c) 20 %. Cantitatea de glucoză folosită în reacţie şi temperatura de reacţie sunt indicate de pro-

fesor. Comparând aceste rezultate (valorile constantelor de viteză medii observate) cu cele obținute în absența clorurii de sodiu, se determină efectul salin și dependența constantei de viteză observată de forța ionică.

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.45 și II.50.

V. Aprecierea erorii de măsurare.

$$\frac{\Delta k_{m,\,cat}}{k_m} = (\text{se determină prin expresia (II.294)})$$

$$\frac{\Delta k_{m,\,necat}}{k} = \left(\text{se determină tot așa ca } \frac{\Delta k_{m,\,cat}}{k_m}\right)$$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.45. Constanta de viteză a procesului necatalizat

... g de glucoză;
Volumul amestecului de reacție ... ml;
$T=$ ... K;
Unghiul de rotație calculat $\alpha_0=$ ...
Unghiul de rotație determinat $\alpha_\infty=$ ...

t, min	α_t	$\alpha_t-\alpha_\infty$	$\alpha_0-\alpha_\infty$	$k_{necat}=\frac{2{,}303}{t}\lg\frac{\alpha_0-\alpha_\infty}{\alpha_t-\alpha_\infty}$	$k_{0,m}$	$\frac{\Delta k_{0,m}}{k_0}$, %

Se trasează graficul $\lg \alpha_t-\alpha_\infty=f(t)$.

Tabelul II.46. Constanta de viteză $k_{H_3O^+}$

... g de glucoză;
Concentrația soluției de acid clorhidric este de ... mol/l;
Volumul amestecului de reacție este de ... ml;
$T=$ ... K;
Unghiul de rotație calculat $\alpha_0=$ ...
Unghiul de rotație determinat $\alpha_\infty=$ ...

t, min	α_t	$\alpha_t-\alpha_\infty$	$\alpha_0-\alpha_\infty$	$k=\frac{2{,}303}{t}\lg\frac{\alpha_0-\alpha_\infty}{\alpha_t-\alpha_\infty}$	k_m	$\frac{\Delta k_m}{k}$	$k_{H_3O^+}$

Se trasează graficul $k_m=f\,[H_3O^+]$ sau $\lg k_m=f\,(\lg\,[H_3O^+])$.

Tabelul II.47. Constanta de viteză k_{OH^-}

(Este asemănător cu tabelul II.46, cu diferența că în locul acidului clorhidric figurează hidroxidul de sodiu și se determină constanta k_{OH^-}).

Tabelul II.48. Constantele de viteză ale reacțiilor directe k_1 și opuse k_2

... g de glucoză;

Concentrația soluției de acid clorhidric sau hidroxid de sodiu este de ... mol/l;

Volumul amestecului de reacție este de ... ml;

$T=$ ... K;

Unghiul de rotație pentru α-glucoză este de ...

Unghiul de rotație pentru β-glucoză este de ...

Unghiul de rotație pentru amestec la echilibru este de ...

t min	α_t	α_0	x	x_∞	$K_e=\frac{k_1}{k_2}$	$k_1+k_2=\frac{2,303}{t}\lg\frac{x_\infty}{x_\infty-x}$	Suma k_1+k_2 medie	k_1	k_2	$\frac{\Delta k_1}{k_1}$, %	$\frac{\Delta k_2}{k_2}$, %

Tabelul II.49. Valorile ΔE, $E_{a,\text{cat}}$ și $E_{a,\text{necat}}$

$T=$ ... K;

$k_{1,\text{cat}}$	$k_{1,\text{necat}}$	$\Delta E'$	$k_{2,\text{cat}}$	$k_{2,\text{necat}}$	$\Delta E''$	T_1	k_1	k_2	T_2	k_1	k_2	E_a'	E_a''	$E'_{a,\text{necat}}$	$E''_{a,\text{necat}}$

Se trasează graficele $\lg k_1=f(1/T)$; $\lg k_2=f(1/T)$.

Tabelul II.50. Efectul salin și dependența constantei de viteză de forța ionică

[NaCl]	0	10%	15%	20%
Forța ionică I				
$k_{0,m}$				
$\lg k_{0,m}$				
Creșterea vitezei de reacție, %				

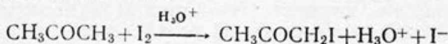
Se trasează graficul $\lg k=f(I)$.

Lucrarea 3

Iodurarea acetonei

Scopul lucrării: studierea autocatalizei; catalizei acido-bazice; dependenței vitezei inițiale de reacție de $[H_3O^+]$; determinarea constantei de viteză; a energiei de activare și efectului salin.

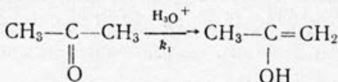
Reacția de iodurare a acetonei este catalizată atât de acid, cât și de bază și poate fi apreciată ca o reacție omogenă de cataliză acido-bazică specifică. Schema generală a reacției în mediul acid poate fi prezentată sub forma:



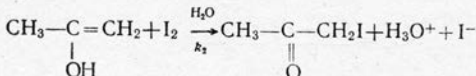
$$CH_3COCH_3 + I_2 \xrightarrow{H_3O^+} CH_3COCH_2I + H_3O^+ + I^-$$

Reacția decurge în două trepte:

a) transformarea acetonei în enol (acest proces este catalizat de ionii de H_3O^+):



b) interacțiunea enolului cu iodul:



In acest proces $k_2 \gg k_1$ și determinantă de viteză este prima treaptă, la care reacționează acetona cu ionii H_3O^+. Procesul global decurge cu respectarea unei legi cinetice de ordinul doi. Prin urmare:

$$v = k(C^0_{ac} - C_x)(C^0_{H_3O^+} + C_x) \qquad (II.310)$$

sau

$$v = -\frac{C''_x - C'_x}{t'' - t'} \qquad (II.311)$$

și

$$k = \frac{2,303}{t} \frac{1}{C^0_{ac} + C^0_{H_3O^+}} \lg \frac{C^0_{ac}(C^0_{H_3O^+} + C_x)}{C^0_{H_3O^+}(C^0_{ac} - C_x)} \qquad (II.312)$$

unde: C^0_{ac} și $C^0_{H_3O^+}$ — concentrațiile inițiale corespunzătoare pentru acetonă și H_3O^+; C_x — concentrația acetonei transformate la timpul t. Schemele prezentate indică că unul din produșii de reacție sunt ionii H_3O^+, care catalizează acest proces. Deci concentrația

catalizatorului în timpul reacției (iar la rândul său și viteza de reacție) crește. Aceste procese se numesc autocatalitice (de aceea în ecuațiile (II.310) și (II.312) este inclusă suma $C^{\circ}_{H_3O^+} + C_x$ și nu diferența acestor valori, ca în cazul general la reacțiile de ordinul doi).

Efectuarea lucrării se reduce la detectarea experimentală a consumului substanței I_2 în timpul reacției prin titrare cu soluție de $Na_2S_2O_3$ de o anumită concentrație în prezența amidonului.

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: termostat, pH-metru, vas de reacție cu agitator magnetic (vezi figura II.27), soluție de I_2 (0,03 mol/l), dizolvată în soluție de KI de 4%, soluție de acetonă (0,03 mol/l), soluție de $Na_2S_2O_3$ (0,02 mol/l), HCl (1,2 mol/l), NaCl (soluții de NaCl de 8 %; 12 %, 16 % și 20 %), soluție de amidon de 1% proaspăt preparată.

La efectuarea lucrării calculul (sau determinarea) valorilor C°_{ac}, C_x, C'_x, și $C^{\circ}_{H_3O^+}$ se bazează pe substituirea datelor experimentale în ecuațiile:

$$C_x = \frac{(a_0 - a_t)}{V} \frac{n_{Na_2S_2O_3}}{2} \quad (II.313)$$

$$C'_x = \frac{(a_0 - a'_t)}{V} \frac{n_{Na_2S_2O_3}}{2} \quad (II.314)$$

$$C^{\circ}_{H_3O^+} = \frac{V_{HCl}\, n_{HCl}}{V_r} \quad (II.315)$$

iar

$$C^0_{ac} = \frac{a_0}{V} \frac{n_{Na_2S_2O_3}}{2} \quad (II.316)$$

(mai precis această valoare se determină din graficul $a = f(t)$ prin extrapolarea dreptei obținute la axa ordonatei, când $t = 0$, astfel se obține valoarea precisă a_0 și se calculează C^0_{ac}), unde a_0, a_t, a'_t, a''_t sunt volumele de $Na_2S_2O_3$, ml, cu concentrația de 0,02 mol/l consumate la titrarea probelor corespunzătoare cu volumul V la începutul reacției și la timpul t (t', t''), $n_{Na_2S_2O_3}$ este normalitatea soluției, V_r — volumul amestecului de reacție, V_{HCl} — volumul de HCl cu concentrația de n_{HCl} folosit în reacție.

I. Autocataliza. În vasul de reacție termostatat (temperatura este indicată de profesor și cuprinde valorile de la 303 K până la 323 K) se introduc succesiv 10 ml de soluție de iod (0,03 mol/l) și 10 ml de apă distilată, după care se pune în funcțiune agitatorul. În

continuare se pregătesc 5 baloane conice de 50 cm^3 și în fiecare se introduc câte 5 ml soluție de $NaHCO_3$ (0,1 mol/l) și câteva picături soluție de amidon, iar în biureta gradată de 25 cm^3 se toarnă până la cotă soluție de $Na_2S_2O_3$ (0,02 mol/l).

După termostatarea soluției în vasul de reacție (peste 10—15 min) se introduc 10 ml soluție de acetonă (0,03 mol/l) termostatată în prealabil la temperatura de lucru. În acest moment se pornește cronometrul (timpul introducerii acetonei în vasul de reacție se consideră începutul reacției). Din amestecul de reacție se iau cu pipeta succesiv probe (câte 5 ml) la $t=0$, iar în continuare la fiecare 30 min, care se introduc în baloanele conice cu soluție de $NaHCO_3$ (care conține puțin amidon) și se titrează cu soluție de $Na_2S_2O_3$ (0,02 mol/l).

Datele experimentale se introduc în tabelul II.51. Prin ecuația (II.314) se calculează micșorarea valorilor C_x în timpul reacției, care se prezintă grafic ($C_x=f(t)$). Se calculează de asemenea viteza de reacție, (II.311), la anumite intervale de timp, iar valorile obținute se compară. Se prezintă graficul $v=f(t)$ și prin extrapolarea pentru $t=0$ se determină valoarea v_0. Datele calculate, de asemenea, se introduc în tabelul II.51 și în baza lor se aduc argumente că reacția de iodurare a acetonei este autocatalitică.

Pe baza datelor experimentale din graficul $a=f(t)$ se determină a_0 și C^0_{ac}.

Prin determinarea pH-ului amestecului de reacție (imediat după adăugarea acetonei) se calculează $C^0_{H_3O^+}$. Datele obținute se folosesc pentru calculul constantei de viteză a reacției necatalizate

$$k_{necat}=\frac{v_0}{C^0_{ac}C^0_{H_3O^+}}$$

II. Studierea influenței ionilor H_3O^+ asupra vitezei de reacție. Prin modul descris în p. I se determină viteza de reacție (la efectuarea lucrării se folosesc datele obținute în p. I). Apoi se repetă reacția adăugând în vasul de reacție, în locul apei distilate (după introducerea iodului), 10 ml de acid clorhidric (0,03 mol/l). În rest modul de lucru este asemănător cu cel descris în p. I. Probele se iau din mediul de reacție la fiecare 10 min (1 probă), 20 min (2 probe) și 30 min (3 probe).

Datele experimentale se introduc în tabelul II.52. Prin metoda grafică $a=f(t)$ se determină a_0 (C^0_{ac}). Se calculează valorile vitezei de reacție care se compară cu cele obținute în absența adaosului de H_3O^+. Pe baza valorilor C^0_{ac}, $C^0_{H_3O^+}$ (II.315) și C_x (tabelul II.52) se calculează constanta de viteză k_{cat}.

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.52.

III. Studierea dependenței vitezei inițiale de reacție v_0 de concentrația catalizatorului H_3O^+. Prin modul descris în p. II se determină viteza de reacție când în mediul de reacție de fiecare dată se introduc diferite concentrații de HCl (0,03 mol/l, 0,06 mol/l,

0,09 mol/l, și 0,12 mol/l), menținând concentrațiile inițiale ale iodului și acetonei neschimbate. Din datele experimentale obținute la efectuarea fiecărei experiențe se calculează v_t, iar prin metoda grafică — $v_t = f(t)$ — se determină valoarea vitezei inițiale v_0 (vezi figura. II.31).

Din dependența $\lg v_0 = f([H_3O^+])$, prezentată în formă grafică, se determină ordinul de reacție în raport cu $[H_3O^+]$ (vezi figura II.2).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.53.

IV. Determinarea E_{cat}, a valorilor $\Delta E = E_{necat} - E_{cat}$ și E_{necat}. Prin modul descris în p. II se determină C^0_{ac}, C_x, $C^0_{H_3O^+}$ și se calculează constantele de viteză medii (pentru o concentrație a catalizatorului, H_3O^+ indicată de profesor), la trei temperaturi (de la 293 K până la 308 K numite de profesor) prin folosirea ecuației (II.312). Energia de activare se determină prin metoda grafică (vezi figura II.11) sau prin ecuația (II.81).

Valoarea $\Delta E = E_{necat} - E_{cat}$ se calculează folosind expresia (se admite că coeficienții preexponențiali ai reacției necatalizate și catalizate nu diferă esențial, deci $A_{cat} \simeq A_{necat}$):

$$\frac{k_{cat}}{k_{necat}} = e^{\Delta E/RT} \quad \text{(II.317)}$$

(k_{cat}, k_{necat} se determină la aceeași temperatură prin modul descris în p. I și III sau se folosesc datele obținute la efectuarea acestei lucrări, vezi tabelele II.51 și II.52).

Din valoarea obținută ΔE, deoarece E_{cat} este cunoscută, se determină energia de activare a reacției necatalizate — E_{necat} (această valoare este aproximativă).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.54.

V. Determinarea efectului salin. Prin modul descris în p. II se determină viteza de reacție v_0 pentru anumite concentrații de iod, acetonă și acid clorhidric (la fel ca și temperatura, indicată de profesor), dizolvând în amestecul de reacție (până la introducerea acetonei) a unei anumite cantități de NaCl (realizând în mediul de reacție o concentrație de 8 % până la 20 %, indicată de profesor).

Datele experimentale și cele calculate se introduc în tabelul II.55, în care se compară valorile vitezei de reacție în absența (tabelul II.52) și prezența clorurii de sodiu.

Aflând valorile constantelor de viteză, când în mediul de reacție se adaugă 4—5 concentrații diferite de NaCl, se poate determina dependența constantei de viteză de forța ionică.

VI. Aprecierea erorii de măsurare.

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{2\Delta C_x}{C'_x - C''_x} + \frac{2\Delta t}{t'' - t'} \quad \text{(II.318)}$$

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{C_{ac}}{C^0_{ac} + C^0_{H_3O^+}} + \frac{C_{H_3O^+}}{C^0_{ac} + C^0_{H_3O^+}} + \frac{\Delta C_{ac}}{C^0_{ac} \lg C^0_{ac}} +$$

$$+\frac{\Delta C_{H_3O^+}}{C_{H_3O^+}\lg C_{H_3O^+}}+\frac{2\Delta C}{\left(C^0_{H_3O^+}+C_x\right)\lg\left(C_{H_3O^+}+C_x\right)}+\frac{2\Delta C}{\left(C^0_{ac}-C_x\right)\lg\left(C^0_{ac}-C_x\right)} \quad (II.319)$$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.51. Autocataliza

$T=$ ... K;
... ml soluție de I_2 (... mol/l);
... ml soluție de H_2O;
... ml soluție de acetonă (... mol/l);
Concentrația $Na_2S_2O_3$ este de ... mol/l;
Volumul de reacție este de ... ml;
Volumul probei este de ... ml.

t, min	$Na_2S_2O_3$(0,02 mol/l), ml		C^0_{ac}	$C^0_{H_3O^+}$	C_x	$v_t=\frac{C'_x-C''_x}{t''-t'}$	$v_{0,\ necat}$	k_{necat}
	a_0	a_t						

Se trasează graficele $a=f(t)$; $v=f(t)$.

Tabelul II.52. Influența ionilor H_3O^+

$T=$ ... K.
... ml soluție de HCl (... mol/l);
... ml soluție de acetonă (... mol/l);
$Na_2S_2O_3$ (... mol/l);
Volumul amestecului de reacție este de ... ml;
Volumul probei este de ... ml.

t, min	$Na_2S_2O_3$(0,02 mol/l), ml		C^0_{ac}	$C^0_{H_3O^+}$	C_x	$v_t=-\frac{C''_x-C'_x}{t''-t'}$	$v_{0,\ cat}$	k_{cat}		$\frac{v_{0,\ cat}}{v_{0,\ necat}}$
	n_0	a_t						k	k_m	

Graficele $a=f(t)$; $v=f(t)$.

Tabelul II.53. Dependența vitezei de reacție de H_3O^+

$[H_3O^+]$, mol/l		$n=$ ...
$\lg [H_3O^+]$		
v_0, mol/l·s		
$\lg v_0$		

Se trasează graficele: $v=f(t)$; $\lg v_0=f(\lg [H_3O^+])$.

Tabelul II.54. Energiile de activare E_{cat}, ΔE şi E_{necat}

T_1	T_2	T_3	$E_{cat} = \ldots$
k_1	k_2	k_3	
T	$k_{m,\,cat}$		$\Delta E = \ldots$
T	$k_{m,\,necat}$		

Tabelul II.55. Efectul salin

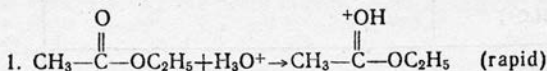
$v_{0,\,cat}$	$v_{0,\,catl}$		$\frac{v_{0,\,cat}\ (8\%\ NaCl)}{v_{0,\,cat}}$	$\frac{v_{0,\,cat}\ (12\%\ NaCl)}{v_{0,\,cat}}$
	8% NaCl	12% NaCl		

Lucrarea 4

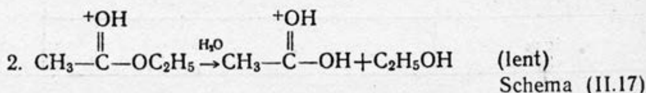
Hidroliza acetatului de etil în mediu acid

Scopul lucrării: determinarea vitezei şi dependenţei vitezei de reacţie de concentraţia catalizatorului H_3O^+; determinarea ordinului de reacţie; a constantelor de viteză ale proceselor catalizat k_{cat} şi necatalizat k_{necat}; a valorilor ΔE, E_{cat} şi E_{necat}; a constantei specifice acide $k_{H_3O^+}$; a influenţei forţei ionice şi dependenţei k_{cat} de forţa ionică.

Procesul de hidroliză a acetatului de etil în mediu acid decurge în câteva trepte (schema generală e prezentată în pag. 262):

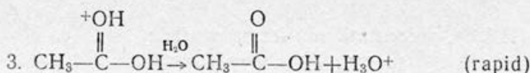


$$1.\ CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OC_2H_5 + H_3O^+ \rightarrow CH_3-\overset{\overset{\displaystyle ^+OH}{\|}}{C}-OC_2H_5 \quad \text{(rapid)}$$



$$2.\ CH_3-\overset{\overset{\displaystyle ^+OH}{\|}}{C}-OC_2H_5 \xrightarrow{H_2O} CH_3-\overset{\overset{\displaystyle ^+OH}{\|}}{C}-OH + C_2H_5OH \quad \text{(lent)}$$

Schema (II.17)



$$\overset{+OH}{\underset{}{CH_3-\overset{\|}{C}-OH}} \xrightarrow{H_2O} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH+H_3O^+ \quad \text{(rapid)}$$

3. (rapid)

Viteza de reacție este determinată de treapta a doua a procesului. Deoarece în soluții diluate de apă $[H_2O]$ în timpul reacției nu se schimbă esențial (este aproximativ constantă), se poate scrie:

$$v=k_{H_3O^+}[CH_3COOC_2H_5][H_3O^+] \tag{II.320}$$

unde $k_{H_3O^+}$ este constanta de viteză de cataliză prin H_3O^+. Când procesul de hidroliză are loc la un pH constant:

$$v=k\ [CH_3COOC_2H_5] \tag{II.321}$$

unde:

$$k=k_{H_3O^+}[H_3O^+] \tag{II.322}$$

În acest caz cinetica procesului poate fi apreciată ca la reacții de ordinul unu (pseudomonomoleculare) și, deci:

$$k=\frac{2,303}{t}\lg\frac{C^0_{ac}}{C^0_{ac}-C_x} \tag{II.323}$$

unde C^0_{ac} și $(C^0_{ac}-C_x)$ reprezintă concentrațiile inițială a acetatului de etil și, corespunzător, la timpul t.

Valoarea constantei $k_{H_3O^+}$ poate fi calculată prin determinarea dependenței $k=f([H_3O^+])$:

$$\lg k=\lg k_{H_3O^+}+\lg [H_3O^+] \tag{II.324}$$

În timpul reacției se formează acidul acetic, concentrația fiind echivalentă cantității esterului transformat. Concentrația acidului (iar la rândul lor C^0_{ac} și C_x) poate fi determinată prin metoda de titrare a soluției reactante cu hidroxid de concentrație cunoscută.

Notând volumele de soluție de hidroxid consumate la titrarea probelor luate din mediul de reacție la timpurile $t=0$, t și la sfârșitul reacției prin V_0, V_t și V_∞, se poate scrie:

$$C^0_{ac}=\text{const}\ (V_\infty-V_0) \tag{II.325}$$

$$(C^0_{ac}-C_x)=\text{const}\ (V_\infty-V_t) \tag{II.326}$$

Introducând (II.325) și (II.326) în (II.323), se obține:

$$k=\frac{2,303}{t}\lg\frac{V_\infty-V_0}{V_\infty-V_t} \tag{II.327}$$

sau:

$$\lg(V_\infty-V_t)=-\frac{kt}{2,303}+\lg(V_\infty-V_0) \tag{II.328}$$

Ecuaţia (II.328), prezentată sub forma grafică:

$$\lg (V_\infty - V_t) = f(t),$$

permite calculul valorii k fără determinarea în prealabil a valorii V_0 ($\mathrm{tg}\,\alpha = -k/2{,}303$ sau $k = -2{,}303\ \mathrm{tg}\,\alpha$). Extrapolarea dreptei până la intersecţie cu ordonata avantajează calcularea lui V_0, deoarece când $t=0$

$$\lg(V_\infty - V_t) = \lg(V_\infty - V_0) \qquad \text{(II.329)}$$

Valoarea V_0 poate fi calculată şi prin determinarea volumului pe bază V_0' consumat la titrarea probei de acid pur folosit în reacţie:

$$V_0 = V_0' V_{H_3O^+} / (V_{H_3O^+} + V_{ac}) \qquad \text{(II.330)}$$

unde $V_{H_3O^+}$ şi V_{ac} prezintă volumele probelor de acid şi ester folosite în reacţie.

Pentru calculul valorii $[H^+]$ poate fi folosită expresia:

$$[H^+] = C_{H_3O^+} V_{H_3O^+} / (V_{H_3O^+} + V_{ac}) \qquad \text{(II.331)}$$

unde $C_{H_3O^+}$ este concentraţia iniţială a acidului determinată prin titrare cu hidroxidul de concentraţie cunoscută.

Modul de lucru

Utilajul şi reactivii: termostat, vas de reacţie şi agitator magnetic (figura II.27), HCl (1 mol/l), NaOH sau KOH de concentraţie precisă (1 mol/l), acetat de etil, soluţie de fenolftaleină.

I. Studiul influenţei catalizatorului H_3O^+ în procesul de hidroliză a acetatului de etil şi determinarea valorii ΔE. A. Determinarea constantei de viteză în prezenţa catalizatorului k_{cat}. 1. Se determină volumul de NaOH (V_0') de concentraţie cunoscută consumat la titrarea a trei probe de 10 ml de acid clorhidric pur folosit pentru reacţie (în prezenţa fenolftaleinei) şi se calculează concentraţia acidului $C_{H_3O^+}$ cu expresia

$$V_0' \cdot 1\ \text{mol/l} = 10 \cdot C_{H_3O^+} \qquad \text{(II.332)}$$

2. În vasul de reacţie (cu volumul de 100 cm³) se introduc 80 ml soluţie de HCl (1 mol/l). Vasul se astupă cu un dop şi soluţia se termostatează (temperatura cuprinsă între 298 K până la 318 K este indicată de profesor) 15—20 min (agitatorul magnetic se pune în funcţiune imediat după introducerea soluţiei de HCl).

3. După termostatare, în vasul de reacţie se introduc 2—3 ml (după indicaţia profesorului) de acetat de etil (măsurat precis cu microbiureta). Acest moment se consideră începutul reacţiei.

4. Se pregătesc 6 baloane conice cu volumul de 50 cm³ în care se introduc câte 10 ml de apă distilată răcită până la 280—283 K

(pentru ca la introducerea probei în aceste baloane să se frâneze efectiv procesul de hidroliză).

5. În decursul reacţiei se iau probe la fiecare 10 min (2 probe), 20 min (2 probe), 30 min (2 probe), care se introduc în baloanele cu apă răcită şi imediat prin titrare se determină V_t.

6. Pentru determinarea valorii V_∞, 20 ml de amestec de reacţie se transferă într-un balon conic, se astupă cu un dop şi se introduc pe 60 min într-un vas cu apă fierbinte (363 K). Înainte de a determina prin titrare valoarea V_∞, soluţia se răceşte până la temperatura la care se efectuează experienţa.

În baza datelor experimentale se calculează V_0 (II.330) şi k_{cat} (II.327). Valorile k_{cat} şi V_0 pot fi determinate şi prin metoda grafică (prin folosirea expresiilor (II.328) şi (II.329) prezentate sub forma grafică). Datele experimentale şi calculate se introduc în tabelul II.56.

B. Determinarea constantei de viteză în absenţa catalizatorului k_{necat}. Prin modul descris în p. A (luând în locul acidului clorhidric apă distilată dublu) se determină k_{necat}* (se foloseşte aceeaşi concentraţie de acetat de etil, reacţia se efectuează la aceeaşi temperatură, probele se iau la fiecare oră. Pentru calcule se foloseşte valoarea V_∞ determinată în p. A.). La efectuarea acestei lucrări concentraţia hidroxidului folosit trebuie să fie de $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

C. Determinarea valorii ΔE (reducerea energiei de activare în prezenţa catalizatorului). Prin modul descris în p. A. şi p. B se determină valorile k_{cat} şi k_{necat} (la aceeaşi temperatură). Deoarece $k_{necat} = A_1 \cdot e^{-E_{necat}/RT}$, iar:

$$k_{cat} = A_2\, e^{-E_{cat}/RT}$$

prin admitere că valorile A_1 şi A_2 nu diferă esenţial ($A_1 \approx A_2$) se poate scrie:

$$k_{cat}/k_{necat} = e^{\Delta E/RT} \qquad \text{(II.333)}$$

unde R este constanta universală a gazelor (8,314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

Din expresia (II.333) se calculează ΔE, care reprezintă scăderea energiei de activare în prezenţa catalizatorului cu o oarecare aproximaţie (deoarece hidroliza acetatului de etil şi în absenţa acidului este catalizată şi de ionii H_3O^+, care se formează prin disocierea apei).

D. Determinarea valorilor E_{cat} şi E_{necat}. Prin modul descris în p. A se determină valorile k_{cat} la diferite temperaturi (de la 293 K până la 323 K). În baza acestor date prin metoda grafică (figura II.11), sau cu expresia (II.81), se calculează E_{cat}. E_{necat} se determină utilizând expresia:

---

* Valoarea k_{necat} determinată, desigur, nu poate fi considerată cu stricteţe drept constantă de viteză elementară a procesului necatalizat, deoarece procesul de hidroliză decurge în mai multe trepte, iar pe de altă parte, în soluţii apoase sunt, deşi în cantităţi mici, ioni de H_3O^+ (catalizator).

tate cu cele obținute în absența NaCl (în aceleași condiții), se determină efectul salin.

Pentru determinarea dependenței valorii constantei efective de viteză de forța ionică se obțin succesiv datele experimentale și se calculează valorile constantelor medii de hidroliză ale acetatului de etil în prezența a trei—cinci concentrații diferite de clorură de sodiu (de la 0,5 mol/l până la 2 mol/l și sunt indicate de profesor).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelele II.56, II.63.

V. Aprecierea erorii de măsurare.

$$\frac{\Delta v}{v}=\frac{2\Delta V}{V''_t-V'_t}+\frac{2\Delta t}{t''-t'} \quad \text{(II.336)}$$

$$\frac{\Delta k}{k}=\frac{\Delta t}{t}+\frac{2\Delta V}{(V_\infty-V_0)2{,}303\lg(V_\infty-V_0)}+\frac{2\Delta V}{(V_\infty-V_t)2{,}303\lg(V_\infty-V_t)} \quad \text{(II.337)}$$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.56. Constanta de viteză a reacției catalizate k_{cat}

... ml soluție de HCl cu concentrația de ... mol/l;
... ml acetat de etil;
$T=$... K.

t, min	V_t, ml	V_∞, ml	V_0, ml	$V_\infty-V_t$, ml	$V_\infty-V_0$, ml	$k(k_{cat})$		$k_{m,\ cat}$	$\Delta k_m/k$, %
						calc.	graf.		

Tabelul II.57. Constanta de viteză a reacției necatalizate k_{necat}

t, min	V_t, ml	V_∞, ml	V_0, ml	$V_\infty-V_t$, ml	$V_\infty-V_0$, ml	$k(k_{necat})$		$k_{m,\ necat}$	$\Delta k_m/k$, %
						calc.	graf.		

Tabelul II.58. Scăderea energiei de activare

$T=$... K.
... ml acetat de etil.

$k_{cat\ (medie)}$		$\Delta E=$...
$k_{necat\ (medie)}$		

Tabelul II.59. Energia de activare

... ml soluţie de HCl cu concentraţia de ... mol/l;
... ml acetat de etil;
$T=$ ... K.

T, K		$E_{a,\,graf}=$ ...
k_m		$E_{a,\,m}=$ ...
$E_{a,\,calc}$		

Se trasează graficele: $\lg(V_{\infty}-V_t)=f(t)$; $\lg k=f(1/T)$.

Tabelul II.60. Viteza de reacţie v_0

... ml soluţie de HCl cu concentraţia de ... mol/l;
... ml acetat de etil;
$T=$ ... K;
Volumul amestecului de reacţie $V_r=$ ... ml.

t, min	
V_t, ml	
v_t, mol/l·s	

$v_0=$ ... mol/l·s;

Se trasează graficul $v_t=f(t)$.

Tabelul II.61. Ordinul de reacţie în raport cu $C_{H_3O^+}$

$C_{H_3O^+}$, mol/l		
$\lg C_{H_3O^+}$		$n_{graf}=$ ...
v_0, mol/l·s		
$\lg v_0$		$n_{calc}=$ ...

Se trasează graficul $\lg v_0=f(\lg C_{H_3O^+})$.

Tabelul II.62. Constanta specifică acidă

$c_{H_3O^+}$, mol/l		$\lg k_{H_3O^+} = \ldots$
k_{cat}		$k_{H_3O^+} = \ldots$
$\lg k_{cat}$		

Se trasează graficul $\lg k = f(\lg c_{H_3O^+})$.

Tabelul II.63. Efectul salin

... ml soluţie de HCl cu concentraţia de ... mol/l;
... ml acetat de etil;
$T = \ldots$ K.

NaCl, mol/l	0	0,5	1,0	1,5	2,0
I					
k_m					
$\lg k_m$					

Se trasează graficul $\lg k = f(I)$.

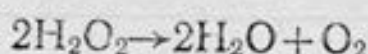
D. Cataliza omogenă prin ioni ai metalelor tranziţionali şi combinaţiile lor complexe

Lucrarea 1

Cataliza omogenă prin compuşii complecşi de bicarbonat de mangan (II)

Scopul lucrării: studierea proprietăţilor catalitice ale compuşilor complecşi de bicarbonat de mangan (II) la descompunerea peroxidului de hidrogen şi de oxidare la indigo carmin. Stabilirea mecanismului de descompunere a H_2O_2 în sistemul $Mn(II)—HCO_3^-—H_2O_2$.

Ecuaţia globală de descompunere a peroxidului de hidrogen se prezintă sub forma



$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$$

În lipsa catalizatorilor acest proces, practic, nu decurge (descompunerea H_2O_2 are loc sub acţiunea luminii, de aceea peroxidul se păstrează în vase întunecate). În prezenţa catalizatorului (ionilor metalici Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} şi a diferiţilor compuşi complecşi: $FeTrien^{3+}$, $MnDipy_2^{2+}$, $Mnphen_2^{2+}$, $Mn(HCO_3)_2$ ş. m. a.) are loc descompunerea efectivă a H_2O_2 la temperatura camerei şi presiune normală.

Unul din cei mai eficienţi catalizatori ai procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen în mediul neutru este bicarbonatul de mangan. În sistemul $Mn(II)-HCO_3^- - H_2O_2$ descompunerea catalitică omogenă a peroxidului are loc, când:

$$1 \cdot 10^{-8} mol/l \leqslant [Mn^{2+}] \leqslant 1 \cdot 10^{-4} mol/l$$

$$0{,}1 \ mol/l \leqslant [HCO_3^-] \leqslant 0{,}4 \ mol/l \quad şi \quad 7{,}0 \leqslant pH \leqslant 8{,}5.$$

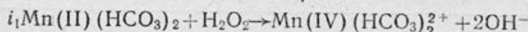
Ecuaţia cinetică generală a acestui proces poate fi reprezentată sub forma

$$v_{exp}^{O_2} = \varkappa \frac{[Mn(HCO_3)_2][H_2O_2]}{[H^+]^{0,5}} \qquad (II.338)$$

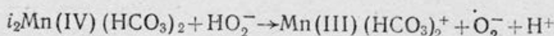
unde $\varkappa$ este constanta aparentă de viteză de reacţie.

Procesul decurge ca o reacţie în lanţ liniar, care include următoarele stadii:

Iniţierea:

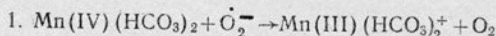


$$i_1 Mn(II)(HCO_3)_2 + H_2O_2 \rightarrow Mn(IV)(HCO_3)_2^{2+} + 2OH^-$$

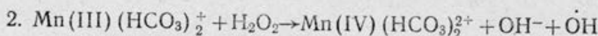


$$i_2 Mn(IV)(HCO_3)_2 + HO_2^- \rightarrow Mn(III)(HCO_3)_2^+ + \dot{O}_2^- + H^+$$

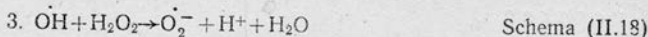
Propagarea:



$$1.\ Mn(IV)(HCO_3)_2 + \dot{O}_2^- \rightarrow Mn(III)(HCO_3)_2^+ + O_2$$

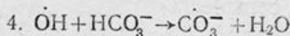


$$2.\ Mn(III)(HCO_3)_2^+ + H_2O_2 \rightarrow Mn(IV)(HCO_3)_2^{2+} + OH^- + \dot{O}H$$

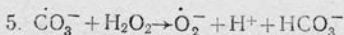


$$3.\ \dot{O}H + H_2O_2 \rightarrow \dot{O}_2^- + H^+ + H_2O$$

Schema (II.18)

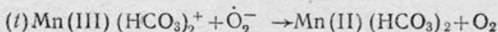


$$4.\ \dot{O}H + HCO_3^- \rightarrow \dot{C}O_3^- + H_2O$$



$$5.\ \dot{C}O_3^- + H_2O_2 \rightarrow \dot{O}_2^- + H^+ + HCO_3^-$$

Terminarea:



$$(t) Mn(III)(HCO_3)_2^+ + \dot{O}_2^- \rightarrow Mn(II)(HCO_3)_2 + O_2$$

Deoarece unul din produşii reacţiei de descompunere a peroxidului de hidrogen este oxigenul molecular, la studierea cineticii

acestui proces poate fi folosită metoda volumetrică. In decursul reacției se generează radicalii liberi $\dot{O}H$ și $\dot{O}_2^-$, procesul are loc ca o reacție în lanț liniar. Pentru stabilirea mecanismului unor astfel de procese poate fi folosită metoda cu inhibitori.

La introducerea în sistemul $Mn(II)—HCO_3^-—H_2O_2$ a diferitelor substanțe organice (în special indicatori organici colorați), are loc oxidarea lor eficientă (cu radicali $\dot{O}H$ și ionii $Mn(IV)$).

Ca rezultat în decursul reacției concentrația substanței se micșorează, ceea ce cauzează micșorarea corespunzătoare a densității optice a amestecului de reacție. Deci pentru studierea cineticii unor astfel de procese poate fi folosită metoda spectrofotometrică.

Metodele de cercetare

I. Metoda volumetrică. Această metodă se folosește la studierea cienticii reacțiilor, când unul din produși (produșii) este gaz (O_2 la descompunerea H_2O_2). Experiența se efectuează într-un vas de reacție *2* termostatat (figura II.41), care este legat de o biuretă de gaz *5* cu vas comunicant *6*.

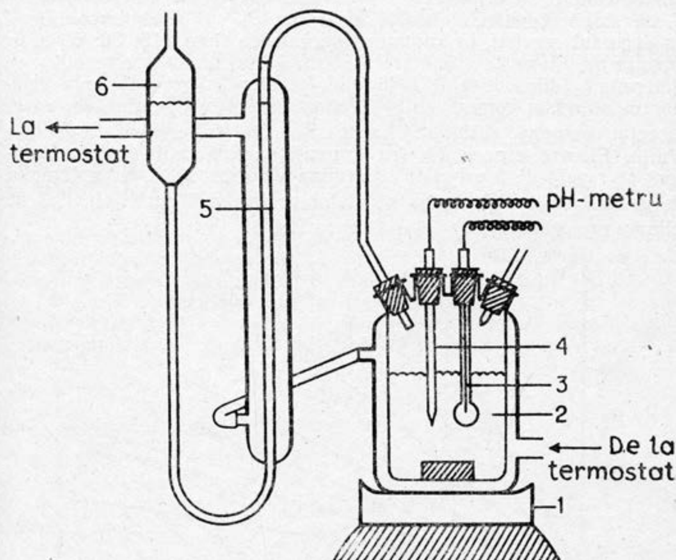


Fig. II.41. Schema instalației pentru studiul cinetic al reacțiilor prin metoda volumetrică:
1 — agitator magnetic; *2* — vas de reacție termostatat; *3, 4* — electrozii pH-metrului; *5* — biuretă gradată; *6* — vas comunicant

Amestecul de reacţie se omogenizează cu agitatorul magnetic *1*. Construcţia vasului de reacţie permite de a introduce în mediul de reacţie electrozii *3, 4* pentru controlul pH-ului în decursul reacţiei. Studiul cinetic este precedat de verificarea etanşeităţii instalaţiei (se închid toate orificiile vasului de reacţie cu dopuri şi se schimbă poziţia vasului comunicant; dacă instalaţia este etanşă, nivelul lichidului din biureta *5* se va schimba încet, iar peste un interval de timp acest nivel va înceta să se mai schimbe, fără a se egala cu nivelul din vasul comunicant). După aceasta unul din dopuri (cu care a fost astupat orificiul vasului de reacţie) se scoate, iar în vasul de reacţie se introduce cu pipeta gradată volumul calculat de soluţie de catalizator (sau aparte volumul de soluţie de ligand şi apoi de ioni de metal). Apoi se pun în funcţiune termostatul şi agitatorul magnetic. Peste 7—10 min, necesare pentru termostarea amestecului de reacţie (temperatura de la 293 K până la 308 K este indicată de profesor), în vasul de reacţie se introduce volumul calculat de H_2O_2. Acest moment se consideră drept începutul reacţiei, deci concomitent se pune în funcţiune cronometrul, se astupă repede orificiul vasului de reacţie şi cu ajutorul vasului comunicant *6* se echilibrează nivelul lichidului în biureta gradată *5*, se stabileşte nivelul iniţial al lichidului — nivelul «zero». Apoi în decursul reacţiei, la anumite intervale de timp (15; 30; 60 s, în funcţie de viteza de eliminare a gazului din mediul de reacţie), se determină (după nivelul lichidului în biureta gradată prin echilibrare cu vasul comunicant *6*) volumul de gaz $V_t^{O_2}$, cm³ (în cazul cercetat oxigen) eliminat. Experienţa se întrerupe peste 6—8 min. Fiecare experienţă (cu anumite concentraţii ale reactanţilor) se repetă de 3 ori şi se determină valorile medii ale volumului de gaz eliminat $V_m^{O_2}$. In baza datelor se trasează curba cinetică de eliminare a gazului $V_m^{O_2}=f(t)$ (figura II.42).

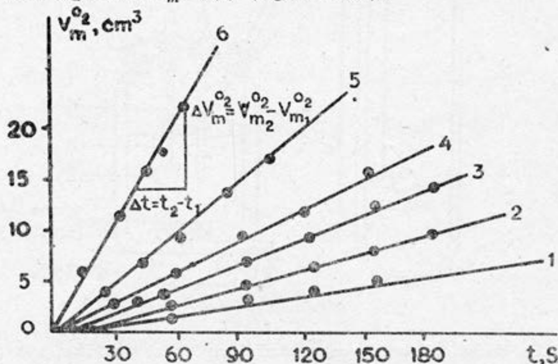


Fig. II.42. Dependenţa $V_m^{O_2}=f(t)$

λ_{max} pentru substratul cercetat). Experienţa se întrerupe peste 6—8 min. Fiecare experienţă se repetă de 3 ori, iar în baza valorilor A_m obţinute se trasează graficul $A_m=f(t)$.

III. Metoda cu inhibitori. Această metodă se aplică la stabilirea mecanismului reacţiei de descompunere a peroxidului de hidrogen, cât şi la studierea mecanismului de oxidare în fază lichidă a hidrocarburilor. Esenţa metodei rezultă din faptul că la introducerea în mediul de reacţie a anumitor substanţe, acceptori de radicali (inhibitori), viteza de reacţie, în cazul când procesul decurge ca o reacţie în lanţ radicalic, se micşorează brusc sau are loc frânarea deplină a reacţiei de descompunere a H_2O_2 cu formare de O_2. Timpul de frânare a reacţiei în asemenea cazuri se numeşte perioadă de inducţie. Astfel de acţiune a inhibitorilor este cauzată de faptul că ei acaparează radicalii liberi din mediul de reacţie, ceea ce cauzează întreruperea lanţului. Frânarea reacţiei are loc până la consumarea completă a inhibitorilor în mediul de reacţie. După aceasta viteza de reacţie se restabileşte şi devine egală cu viteza de reacţie (la aceleaşi concentraţii de reactanţi) în absenţa inhibitorului. Deci mărimea perioadei de inducţie t_i trebuie să crească direct proporţional cu concentraţia inhibitorului introdus în mediul de reacţie. La folosirea metodei cu inhibitori, viteza de iniţiere se determină prin expresiile:

$$v_i=f\frac{[Ih]_0}{t_i} \qquad (II.341)$$

unde: $[Ih]_0$ — concentraţia iniţială a inhibitorului introdus în mediul de reacţie; t_i — perioada de inducţie (timpul de frânare a reacţiei în prezenţa inhibitorului); f — efectivitatea inhibitorului, egală cu numărul de lanţuri întrerupte de o moleculă de inhibitor (de regulă $f=1$ sau 2);

$$v_i=\frac{\Delta[Ih]}{\Delta t_i}=1/\text{tg}\,\alpha \qquad (II.342)$$

unde: $\Delta[Ih]=[Ih]_2-[Ih]_1$ — diferenţa concentraţiilor de inhibitori folosite în reacţie: $\Delta t_i=t_{i,2}-t_{i,1}$ — diferenţa corespunzătoare a perioadelor de inducţie. Valorile $\Delta[In]$ şi Δt_i sau $\text{tg}\,\alpha$ se determină, de obicei, din graficul $t_i=f([In])$.

Prin intermediul inhibitorilor specifici la studierea mecanismului reacţiei de descompunere catalitică omogenă a H_2O_2, când procesul decurge ca o reacţie lanţ liniar, se poate stabili natura radicalilor care se obţin şi în ce ordine se produc în sistemul cercetat. Acceptori specifici de radicali $\dot{O}H$ sunt paranitrozodimetilanilina, timinul, alcoolii, iar de radicali $\dot{O}_2^-$ ($H\dot{O}_2$) tetranitrometanul, acidul ascorbic ş. a..

Modul de lucru

Utilajul şi reactivii: instalaţie pentru studiul cinetic prin metoda volumetrică (figura II.41); fotocolorimetru (CFC-2);

soluţii de $MnCl_2 \cdot 5H_2O$ ($1 \cdot 10^{-5}$ mol/l), $NaHCO_3$ (1 mol/l*), H_2O_2 (2—4 mol/l), indigo carmin ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/l), paranitrozodimetilanilină ($2 \cdot 10^{-3}$ mol/l), H_3BO_3 şi $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$**.

I. Stabilirea activităţii catalitice a compuşilor complecşi de bicarbonat de mangan(II). În vasul de reacţie termostatat (figura II.41) se introduc succesiv cantităţile calculate de soluţii tampon (x, ml), de HCO_3^- (y, ml) şi $MnCl_2$ (z, ml). Se pun în funcţiune termostatul (temperatura este indicată de profesor) şi agitatorul magnetic. Peste 7—10 min, necesare pentru termostatarea amestecului de reacţie, se introduce cantitatea calculată de H_2O_2 (m, ml). Acest moment se consideră începutul reacţiei, deci, concomitent se pune în funcţiune cronometrul şi repede se astupă orificiul vasului de reacţie (modul de lucru este descris la metoda volumetrică). Măsurarea volumului de gaz eliminat se efectuează la fiecare 30 s timp de 5—6 min. Fiecare experienţă se repetă de 3—4 ori, iar datele experimentale obţinute ($V_m^{O_2}=f(t)$) se introduc în tabelul II.64 şi se prezintă sub forma grafică (vezi figura II.42).

Volumul amestecului de reacţie este, de obicei, de 25 ml. Deci $x+y+z+m=25$ ml. Valorile volumelor de soluţie de reactanţi se calculează pornindu-se de la concentraţia iniţială şi de la cea care trebuie să fie în mediul de reacţie, ţinând cont de faptul că volumul total al amestecului de reacţie este de 25 ml. De exemplu, $[Mn^{2+}]_0=1 \cdot 10^{-5}$ mol/l, iar când în mediul de reacţie concentraţia ionilor de mangan trebuie să fie $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l ($[Mn^{2+}]=1 \cdot 10^{-6}$ mol/l) în vasul de reacţie se introduc 2,5 ml de soluţie iniţială de ioni de mangan(II), deoarece

$$\frac{[Mn^{2+}] \cdot 25}{[Mn^{2+}]_0}=\frac{1 \cdot 10^{-6} \cdot 25}{1 \cdot 10^{-5}}=2{,}5\,(\text{ml})$$

Se recomandă efectuarea experienţelor folosind următoarele concentraţii de reactant:

1. $[Mn^{2+}]=1 \cdot 10^{-6}$ mol/l; $z=2{,}5$ ml
   $[HCO_3^-]=0{,}3$ mol/l; $y=7{,}5$ ml
   $[H_2O_2]=0{,}1$ mol/l; $m=1{,}25$ ml***
   pH=7,09; $x=13{,}75$ ml
2. $[Mn^{2+}]=2 \cdot 10^{-6}$ mol/l; $z=5$ ml
   $[HCO_3^-]=0{,}3$ mol/l; $y=7{,}5$ ml
   $[H_2O_2]=0{,}1$ mol/l; $m=1{,}25$ ml***
   pH=7,09; $x=11{,}25$ ml

---

* Pentru prepararea soluţiilor cantitatea de substanţă necesară se dizolvă în soluţie tampon cu pH-ul de 7,09.

** Pentru prepararea soluţiei tampon cu pH=7,09 sunt necesare 11,66 g de H_3BO_3 şi 1,15 g de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ la 1 l de soluţie, iar pentru soluţie tampon cu pH=7,6 corespunzător de 10,54 g şi 2,86 g.

*** Calculele s-au efectuat în baza $[H_2O_2]_0=2$ mol/l.

3. $[Mn^{2+}] = 3 \cdot 10^{-6}$ mol/l; $z = 7{,}5$ ml
$[HCO_3^-] = 0{,}3$ mol/l; $y = 7{,}5$ ml
$[H_2O_2] = 0{,}1$ mol/l; $m = 1{,}25$ ml*
pH = 7,09; $x = 8{,}75$ ml

Viteza de reacție $v_t^{O_2}$ se calculează prin expresia (II.339). Din graficul $v_t^{O_2} = f(t)$, prin extrapolarea dreptei la ordonată (când $t = 0$), se determină viteza inițială de reacție $v_0^{O_2}$, vezi figura II.31.

Pentru a ne convinge de efectul catalitic al complecșilor de bicarbonat de mangan(II), se efectuează încă două experiențe.

În prima se introduc succesiv în vasul de reacție toți reactanții în afară de soluția HCO_3^- (în locul soluției de HCO_3^- se introduce același volum de soluție tampon). În a doua se introduc succesiv toți reactanții în afară de soluția de Mn^{2+} (în locul soluției de $MnCl_2$ se introduce același volum de soluție tampon).

În ambele experiențe, care se efectuează prin modul descris mai sus, se determină volumul de gaz eliminat la 5 min de la începutul reacției. Acest volum se compară cu cel obținut la același interval de timp, când în mediul de reacție au fost adăugate ambele soluții (de HCO_3^- și Mn^{2+}) și toți ceilalți reactanți.

În baza acestor rezultate se conchide asupra rolului complexului de bicarbonat de mangan(II) în procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen.

II. Determinarea dependenței vitezei inițiale de reacție de concentrația ionilor de Mn^{2+}. Ordinul de reacție în raport cu $[Mn^{2+}]_0$. Prin modul descris în p. I se determină $V_m^{O_2}$, $v_t^{O_2}$ și $v_0^{O_2}$ pentru patru concentrații inițiale diferite de Mn^{2+} (se recomandă a lua concentrațiile ionilor de mangan(II) în intervalul de la $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l până $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Concentrațiile sunt indicate de profesor).

Unele din variantele posibile:

1. $[Mn^{2+}]$, mol/l; $2 \cdot 10^{-6}$; $2{,}5 \cdot 10^{-6}$; $3 \cdot 10^{-6}$; $3{,}5 \cdot 10^{-6}$
   $[H_2O_2] = 0{,}1$ mol/l; $[HCO_3^-] = 0{,}3$ mol/l; pH = 7,09
2. $[Mn^{2+}]$, mol/l; $2 \cdot 10^{-6}$; $2{,}5 \cdot 10^{-6}$; $3 \cdot 10^{-6}$; $3{,}5 \cdot 10^{-6}$
   $[H_2O_2] = 0{,}15$ mol/l; $[HCO_3^-] = 0{,}3$ mol/l; pH = 7,09
3. $[Mn^{2+}]$, mol/l; $2 \cdot 10^{-6}$; $2{,}5 \cdot 10^{-6}$; $3 \cdot 10^{-6}$; $3{,}5 \cdot 10^{-6}$
   $[H_2O_2] = 0{,}2$ mol/l; $[HCO_3^-] = 0{,}3$ mol/l; pH = 7,09

Variantele 4—6. Aceleași concentrații de ioni de mangan, peroxid de hidrogen și HCO_3^-, iar pH-ul de fiecare dată este de 7,6.

Variantele 7—12. Aceleași cantități de ioni de mangan, peroxid de hidrogen, iar $[HCO_3^-]_0 = 0{,}35$ mol/l (la variantele 7—9 pH = 7,09, iar la variantele 10—12, pH = 7,6).

* Calculele s-au efectuat în baza $[H_2O_2]_0 = 2$ mol/l.

Sunt posibile şi multe alte variante, când se iau alte concentraţii iniţiale de ioni de Mn^{2+}.

Datele experimentale şi cele calculate se introduc sub formă de tabel (II.64). În baza acestor rezultate prin metoda grafică ($\lg v_0^{O_2} = f(\lg[Mn^{2+}]_0)$) sau prin metoda de calcul a lui van't Hoff

$$n = \frac{\lg v_{0,2}^{O_2} - \lg v_{0,1}^{O_2}}{\lg[Mn^{2+}]_{0,2} - \lg[Mn^{2+}]_{0,1}}$$

se determină ordinul de reacţie în raport cu $[Mn^{2+}]$ (vezi lucrarea A.1, pag. 284).

Datele obţinute se introduc în tabelul II.65 şi se prezintă sub forma grafică ($\lg v_0^{O_2} = f(\lg[Mn^{2+}]_0)$).

III. Determinarea dependenţei vitezei iniţiale de reacţie de concentraţia ligandului (HCO_3^-). Ordinul de reacţie în raport cu $[HCO_3^-]_0$. Prin modul descris în p. I se determină $V_m^{O_2}$, $v_t^{O_2}$ şi $v_0^{O_2}$ pentru patru diferite concentraţii iniţiale de HCO_3^- (0,2 mol/l; 0,25 mol/l; 0,30 mol/l; 35 mol/l). Concentraţiile iniţiale ale celorlalţi reactanţi în această serie de experienţe sunt constante şi pot fi următoarele:

$1 \cdot 10^{-6}$ mol/l $\leqslant [Mn^{2+}]_0 \leqslant 5 \cdot 10^{-6}$ mol/l; 0,05 mol/l $\leqslant [H_2O_2] \leqslant$ $\leqslant 0,25$ mol/l; pH=7,09 sau 7,50 (variind aceste concentraţii, pot fi alcătuite un număr destul de mare de variante).

Datele experimentale şi cele calculate se introduc sub formă de tabel (II.64). În baza acestor date prin metoda grafică ($\lg v_0^{O_2} = f(\lg[HCO_3^-]_0)$ sau prin metoda van't Hoff (vezi p. II) se determină ordinul de reacţie în raport cu $[HCO_3^-]_0$.

Datele obţinute se introduc în tabelul II.66 şi se prezintă sub forma grafică ($\lg v_0^{O_2} = f(\lg[HCO_3^-]_0)$).

În baza datelor obţinute în p. II; III, se apreciază compoziţia compuşilor complecşi, care catalizează procesul cercetat.

De asemenea (prin modul descris în p. II; III) se poate determina ordinul de reacţie în raport cu $[H_2O_2]_0$ (concentraţia peroxidului poate să se schimbe în intervalul de la 0,05 mol/l până la 0,35 mol/l şi în raport cu $[H^+]$ (experienţa se efectuează la diferite valori ale pH-ului de la 7,09 până la 8,0). În baza acestor date, cât şi a celor obţinute în p.II; III se poate scrie ecuaţia cinetică fundamentală a reacţiei de descompunere catalitică a peroxidului de hidrogen în sistemul $Mn(II) - HCO_3^- - H_2O_2$, care se compară cu cea propusă în literatură (vezi expresia (II.338)).

IV. Stabilirea mecanismului de reacţie prin metoda cu inhibitori. 1. Pentru anumite concentraţii de reactanţi (se alege una din variantele propuse în p. I sau II, care se indică de profesor), prin modul descris în p. I, se determină viteza de reacţie $v_0^{O_2}$ în absenţa şi prezenţa a trei concentraţii diferite de paranitrozodimetilanilină (pndma) — acceptor de radicali $\dot{O}H$. Concentraţia pndma poate fi de la $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l până la $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l (concentraţiile con-

crete sunt indicate de profesor). Inhibitorul (pndma) se adaugă în mediul de reacție înainte de introducerea peroxidului de hidrogen (în acest caz volumul total de reacție este de asemenea de 25 cm^3, deci în mediul de reacție se adaugă un volum mai mic de soluție tampon). Datele experimentale se prezintă sub forma de tabel (II.64) și grafic ($V_m^{O_2}=f(t)$). Prin metoda grafică se determină perioada de inducție, iar prin expresia (II.342), viteza de inițiere.

Datele calculate se prezintă în tabelul II.67.

2. Se efectuează studiul cu aceleași concentrații de reactanți ca și în p. 1 cu deosebirea că în acest caz se determină (prin metoda spectrofotometrică, $\lambda_{max}=440$ nm, $\varepsilon_{440}=3{,}42\cdot10^4$ l/mol·cm) modificarea concentrației pndma în decursul reacției (modul de lucru — vezi în p. 363. Se află densitatea optică A a amestecului de reacție când $\lambda_{max}=440$ nm la fiecare 60 s în decurs de 5—6 min de la începutul reacției. Datele obținute se introduc în tabelul II.68 și se prezintă sub forma grafică ($A=f(t)$). În baza acestor date se determină viteza de transformare a pndma v_t (pndma):

$$v_t(\text{pndma})=\frac{\Delta A}{\Delta t\,\varepsilon_{440}\cdot l} \qquad \text{(II.343)}$$

unde: $\Delta A=A_2-A_1$ — variația densității optice a amestecului de reacție în timpul $\Delta t=t_2-t_1$, s; ε_{440} — coeficientul de extincție al pndma; l — grosimea cuvei, cm.

Din graficul v_t(pndma) $=f(t)$ se determină viteza inițială de transformare a pndma v_0(pndma).

Valoarea v_0(pndma), care este, de fapt, egală cu viteza inițială a procesului de descompunere catalitică a H_2O_2 în sistemul cercetat, se suprapune cu valoarea vitezei de inițiere, determinată în p. 1.

În continuare se calculează lungimea lanțului cinetic ν:

$$\nu=\frac{v_0^{O_2}}{v_0\,(\text{pndma})}=\frac{v_0^{O_2}}{v_i}$$

V. Fundamentarea ecuației cinetice conform mecanismului de descompunere catalitică a H_2O_2 în sistemul $Mn(II)-HCO_3^--H_2O_2$ (schema (II.18)) sugerat de rezultatele experimentale. În acest caz se folosește ecuația cinetică generală obținută în mod experimental sub forma

$$v_{exp}^{O_2}=\frac{[Mn^{2+}]\,[HCO_3^-]^{2\to0}[H_2O_2]}{[H^+]^{0,5}} \qquad \text{(II.344)}$$

Demonstrarea se efectuează prin folosirea metodei concentrațiilor staționare. Se ia în considerație că procesul decurge în lanț liniar, iar în condiții de staționaritate $v_t=v_i$ (viteza de terminare sau suma vitezelor de terminare este egală cu viteza de inițiere sau suma vitezelor de inițiere).

VI. Determinarea vitezei de reacție de oxidare a indigoului carmin în sistemul $Mn(II)-HCO_3^- - H_2O_2$. Soluția de indigo carmin

(Ic) este de culoare albastră ($\lambda_{max}=615$ nm, $\varepsilon_{615}=1,02\cdot10^4$ l/mol×cm), iar produșii de oxidare sunt incolori. Deci pentru studiul cinetic poate fi aplicată metoda spectrofotometrică (vezi p. 363).

Pentru determinarea vitezei de reacție, în vasul de reacție (figura II.41) se introduc succesiv cantitățile calculate de soluție tampon (x, ml), HCO_3^- (y, ml), $MnCl_2$ (z, ml) și indigo carmin (n, ml). Apoi se pun în funcțiune termostatul (temperatura este indicată de profesor) și agitatorul magnetic. Peste 8—10 min, necesare pentru termostatarea amestecului de reacție, în vasul de reacție se adaugă volumul calculat de soluție H_2O_2 (m, ml). Volumul total de amestec de reacție este de 25 cm³ ($x+y+z+n+m=25$ ml). Momentul adăugării peroxidului de hidrogen se consideră începutul reacției (concomitent se pornește cronometrul). La fiecare 60 s după începutul reacției, timp de 5—6 min, se iau probe (cu pipeta gradată) din amestecul de reacție, care se introduc repede în cuva de 1 cm și se fac măsurătorile spectrofotometrice. Datele obținute se introduc în tabelul II.69 și se prezintă sub forma grafică ($A=f(t)$).

În baza acestor date prin expresia (II.340) se determină viteza de reacție de oxidare a indigoului carmin v(Ic) în sistemul Mn(II)—HCO_3^-—H_2O_2.

Unele din variantele posibile de efectuare a studiului cinetic sunt următoarele:

1. $[Mn^{2+}]=1\cdot10^{-7}$ mol/l; $z=0,25$ ml
   $[HCO_3^-]=0,3$ mol/l; $y=7,5$ ml
   $[H_2O_2]=0,2$ mol/l; $m=2,5$ ml
   pH=7,09; $x=13,5$ ml
   $[Ic]=5\cdot10^{-5}$ mol/l; $n=1,25$ ml
2. $[Mn^{2+}]=2\cdot10^{-7}$ mol/l; $z=0,5$ ml
   $[HCO_3^-]=0,3$ mol/l; $y=7,5$ ml
   $[H_2O_2]=0,2$ mol/l; $m=2,5$ ml
   pH=7,09; $x=13,25$ ml
   $[Ic]=5\cdot10^{-5}$ mol/l; $n=1,25$ ml

În general, viteza de reacție de oxidare a indigoului carmin poate fi determinată variind concentrațiile în următoarele intervale:

$[Mn^{2+}]$ de la $1\cdot10^{-7}$ mol/l până la $5\cdot10^{-7}$ mol/l
$[HCO_3^-]$ de la 0,1 mol/l până la 0,4 mol/l
$[H_2O_2]$ de la 0,05 mol/l până la 0,4 mol/l
[Ic] de la $1\cdot10^{-5}$ mol/l până la $1\cdot10^{-4}$ mol/l și pH de la 7,1

până la 7,5 (concentrațiile corespunzătoare sunt indicate de profesor).

VII. Evaluarea erorii măsurătorilor.

$$\frac{\Delta v_t^{O_2}}{v_t^{O_2}} = \frac{2\Delta V_m^{O_2}}{V_{m_2}^{O_2} - V_{m_1}^{O_2}} + \frac{2\Delta t}{t_2 - t_1} \quad \text{(II.345)}$$

$$\frac{\Delta v\,(\text{Ic})}{v\,(\text{Ic})} = \frac{2\Delta A}{A_2 - A_1} + \frac{2\Delta t}{t_2 - t_1} \quad \text{(II.346)}$$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.64. Activitatea catalitică a compusului complex de bicarbonat de mangan. Viteza de reacţie

$[Mn^{2+}]$= ... mol/l; y= ... ml;
$[HCO_3^-]$= ... mol/l; z= ... ml;
$[H_2O_2]$= ... mol/l; m= ... ml;
pH= ... x= .... ml;

T= ... K;
Volumul de O_2 degajat în timp de 5 min:
în lipsa ionilor de mangan(II) ... cm^3;
în lipsa ligandului $[HCO_3^-]$... cm^3.

t, s	
$V_m^{O_2}$, cm^3	
$v_t^{O_2}$, mol/l·s	
$v_0^{O_2}$ = ... (mol/l·s);	

Se trasează graficele: $V_m^{O_2}=f(t)$; $v_t^{O_2}=f(t)$.

Tabelul II.65. Ordinul de reacţie în raport cu $[Mn^{2+}]_0$

$[Mn^{2+}]_0$, mol/l		
lg $[Mn^{2+}]_0$		n_{calc}= ...
$v_0^{O_2}$, mol/l·s		
lg $v_0^{O_2}$		n_{graf}= ...

Tabelul II.66. Ordinul de reacție în raport cu $[HCO_3^-]$

$[HCO_3^-]$, mol/l		$n_{calc}= \ldots$
$\lg [HCO_3^-]$		
$v_0^{O_2}$, mol/l·s		
$\lg v_0^{O_2}$		$n_{graf}= \ldots$

Se trasează graficul $\lg v_0^{O_2}=f(\lg [HCO_3^-])$.

Tabelul II.67. Perioada de inducție

[pndma], mol/l		$v_i=\dfrac{\Delta [In]}{\Delta t_i}=1/\text{tg } \alpha= \ldots$
t_i, s		

Se trasează graficul $t_i=f([\text{pndma}])$.

Tabelul II.68. Viteza de inițiere

Δt, s		v_t (pndma) = ...
ΔA		v_0 (pndma) = ...

Se trasează graficele: $A=f(t)$; $v_t(\text{pndma})=f(t)$.

Tabelul II.69. Viteza de reacție de oxidare a indigoului carmin

Δt, s		v_t (Ic) = ...
ΔA		v_0 (Ic) = ...

Se trasează graficele: $A=f(t)$, $v_t(\text{Ic})=f(t)$.

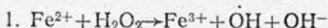
Lucrarea 2

Descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen în prezența ionilor de fier(II)

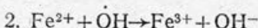
Scopul lucrării: studiul proprietăților catalitice ale ionilor de fier(II) în reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen; stabilirea mecanismului procesului de descompunere a peroxidului în sistemul Fe^{2+}—H_2O_2; determinarea vitezei de oxidare a liumomagnezonului și constantei de viteză $k_{\dot{O}H+H_2LM}$.

În anii 80 ai secolului trecut s-a stabilit că ionii de fier(II), în mediul acid ($1<pH<4$) catalizează reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen. În următorii 100 de ani cinetica și mecanismul acestei reacții au fost studiate de mulți savanți. S-a stabilit că în funcție de raportul $[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0$ mecanismul procesului include un număr diferit de procese elementare:

Când $[Fe^{2+}]_0/[H_2O_2]_0>2$, au loc reacțiile:



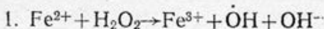
1. $Fe^{2+}+H_2O_2\rightarrow Fe^{3+}+\dot{O}H+OH^-$



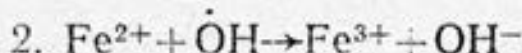
2. $Fe^{2+}+\dot{O}H\rightarrow Fe^{3+}+OH^-$ Schema (II.19)

(nu decurge descompunerea catalitică a peroxidului, ci are loc oxidarea de către peroxid a ionilor de Fe^{2+} în ioni de Fe^{3+}).

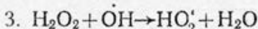
Când $0,5<[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0<200$, schema mecanismului de reacție este următoarea:



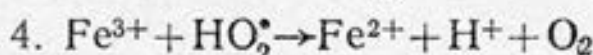
1. $Fe^{2+}+H_2O_2\rightarrow Fe^{3+}+\dot{O}H+OH^-$



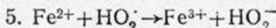
2. $Fe^{2+}+\dot{O}H\rightarrow Fe^{3+}+OH^-$



3. $H_2O_2+\dot{O}H\rightarrow HO_2^{\cdot}+H_2O$ Schema (II.20)



4. $Fe^{3+}+HO_2^{\cdot}\rightarrow Fe^{2+}+H^++O_2$



5. $Fe^{2+}+HO_2^{\cdot}\rightarrow Fe^{3+}+HO_2^-$

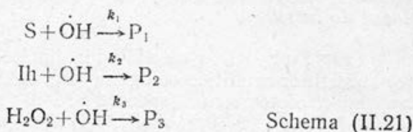
În acest caz are loc descompunerea catalitică a H_2O_2, care se desfășoară ca un proces ciclic cu participarea de ioni și radicali.

Când $200<[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0<1\cdot10^4$, mecanismul procesului include stadiile 1; 3; 4; 5, prezentate în schema (II.20). Reacția, de asemenea, decurge ca un proces ciclic cu participare de ioni și radicali (procesul este catalizat de ionii de fier(II)). Unul din produșii de reacție la descompunerea catalitică a peroxidului în sistemul Fe^{2+}—H_2O_2 este oxigenul (vezi schema (II.20), deci în studiul cineticii poate fi utilizată metoda volumetrică descrisă în lucrarea D.1 (vezi pag. 361).

Sistemul Fe^{2+}—H_2O_2, cunoscut în literatură ca «reactant Fenton», datorită formării în decursul reacției $\dot{O}H$ (puternici oxidanți mai ales de substanțe organice), este cel mai eficient oxidant în faza omogenă lichidă în mediul acid. Se oxidează, fiind introdus în acest sistem, și liumomagnezonul (H_2LM). Deoarece H_2LM se caracterizează prin $\lambda_{max}=514$ nm, $\varepsilon_{514}=1{,}22\cdot10^4$ l/mol·cm, în studiul acestui proces poate fi folosită metoda spectrofotometrică, descrisă în lucrarea D.1 (vezi pag. 363).

Pentru determinarea constantei de viteză $k_{\dot{O}H+H_2LM}$ se poate aplica metoda cu acceptori concurenți.

Metoda cu acceptori concurenți. În principiu metoda constă în următoarele: să admitem existența a trei reacții concurente (în cazul cercetat mai mulți acceptori concurează la reacția cu radicalii $\dot{O}H$):



Schema (II.21)

și se cunosc constantele k_2 și k_3, ecuația de calcul al constantei de viteză k_1 este următoarea

$$1/\Delta C_S = a + \frac{a}{k_1}\left\{\frac{k_2[Ih]+k_3[H_2O_2]}{[S]}\right\} \qquad (II.347)$$

unde: S — reactantul (substratul) oxidarea căruia se cercetează; Ih — inhibitorul, acceptor de $\dot{O}H$ (acceptor concurent); ΔC_S — variația concentrației substratului în decursul reacției în prezența anumitei cantități (cunoscute) de inhibitor (de regulă, timin sau paranitrozodimetilanilină); a — coeficientul empiric identic pentru substanțele cercetate (se determină în baza datelor experimentale).

Dacă se fac următoarele însemnări: $1/\Delta C_S = y$;

$$a/k_1 = b; \quad \frac{k_2[Ih]+k_3\,[H_2O_2]}{[S]} = x,$$

atunci ecuația (II.347) se poate prezenta sub formă:

$$y = a + bx \qquad (II.348)$$

(aceasta este ecuația unei drepte). Din graficul $y=f(x)$ figura II.44 se pot determina valorile a (segmentul intersectat de dreapta $y=f(x)$ din axa ordonatelor) și b ($b=\mathrm{tg}\,\alpha$, vezi figura II.44), iar apoi se calculează $k_1=a/b$. Deci, pentru determinarea constantei de viteză k_1, în mod experimental, se stabilește valoarea ΔC_S la un anumit interval de timp în prezența diferitelor cantități de Ih, când concentrația inițială a peroxidului de hidrogen este cunoscută (în acest scop, de regulă, se folosește metoda spectrofotometrică).

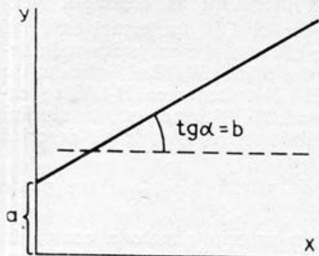


Fig. II.44. Dependenţa $y=f(x)$

Modul de lucru

Utilajul şi reactivii: instalaţie pentru studiul cinetic al reacţiilor catalitice omogene (figura II.41); colorimetru (CFC-2) sau spectrofotometru (specord M-40 sau SF-46); soluţii de: $FeSO_4 \cdot 7 \cdot H_2O$ ($1 \cdot 10^{-1}$ mol/l; $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l); H_2O_2 (2 mol/l; 0,02 mol/l); $Fe(NO_3)_3$ ($1 \cdot 10^{-2}$ mol/l); KSCN (0,35 mol/l în HCl cu concentraţia de 0,05 mol/l); liumomagnezon ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/l); timin ($1 \cdot 10^{-3}$ mol/l); $HClO_4$ (2 mol/l).

I. Determinarea vitezei de descompunere a peroxidului de hidrogen în prezenţa ionilor de fier(II). În vasul de reacţie termostatat (figura II.41) se introguce cantitatea calculată (*x*, ml) de soluţie de fier(II). Concentraţia Fe^{2+} în mediul de reacţie se ia în limita $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l $<[Fe^{2+}]<1 \cdot 10^{-2}$ mol/l (concentraţia concretă este indicată de profesor). De exemplu, când concentraţia ionilor de fier(II) în mediul de reacţie trebuie să fie de $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l în vasul de reacţie se introduc 0,25 ml ($x=0{,}25$ ml) soluţie de $FeSO_4$ cu concentraţia de $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l, deoarece volumul total de amestec de reacţie este de 25 cm³ ($V_r=25$ cm³).

Apoi în vasul de reacţie se adaugă cantitatea calculată de apă distilată dublu (*y*, ml). Se pun în funcţiune termostatul (temperatura este indicată de profesor) şi agitatorul magnetic. Valoarea pH poate varia de la 2,5 până la 3,5 (este indicată de profesor) şi se stabileşte prin adăugarea unor mici volume soluţie de $HClO_4$ (controlul se efectuează în mediul de reacţie cu ajutorul pH-metrului). Peste 7—10 min, necesare pentru termostatarea amestecului de reacţie, se adaugă cu pipeta gradată volumul calculat (*m*, ml) de H_2O_2 (concentraţia H_2O_2 poate avea diferite valori în limita 0,2 mol/l $<[H_2O_2]<$0,6 mol/l şi se indică de profesor).

Se atrage atenţie asupra faptului că suma $x+y+m=25$ ml, deoarece $V_r=25$ cm³.

Momentul adăugării peroxidului se consideră începutul reacţiei, deci concomitent se pune în funcţiune cronometrul şi repede se astupă orificiul vasului de reacţie (se aplică metoda volumetrică,

vezi pag. 361). Măsurătorile volumului de gaz eliminat se efectuează la fiecare 30 s în decurs de 6—8 min. Fiecare experiență se repetă de 3 ori. Apoi se calculează valorile medii de volum de gaz degajat $V_m^{O_2}$ la fiecare interval de timp și în baza acestor date se trasează graficul $V_m^{O_2}=f(t)$.

Viteza de reacție — $v_t^{O_2}$ se determină asemănător cu lucrarea D.1 folosind expresia (II.339). În baza graficului $v_t^{O_2}=f(t)$, prin extrapolarea dreptei obținute la axa ordonatelor, se determină viteza inițială de reacție $v_0^{O_2}$ ($v_0^{O_2}=v_t^{O_2}$, când $t\to 0$).

Variantele posibile de concentrații ale reactanților pentru efectuarea lucrării pot fi:

1. $[Fe^{2+}]=1\cdot 10^{-2}$ mol/l (x=2,5 ml, se folosește soluția de $FeSO_4$ cu concentrația de 0,1 mol/l); $[H_2O_2]$=0,5 mol/l (m=6,25 ml, când se folosește soluția inițială de H_2O_2 cu concentrația de 2 mol/l); y=16,25 ml; pH=2,5;

2. $[Fe^{2+}]=5\cdot 10^{-3}$ mol/l (x=1,25 ml); $[H_2O_2]$=0,5 mol/l; (m=6,25 ml); y=17,5 ml; pH=2,5;
3. $[Fe^{2+}]=1\cdot 10^{-3}$ mol/l (x=0,25 ml); $[H_2O_2]$=0,5 mol/l; (m=6,25 ml); y=18,5 ml; pH=2,5;
4. $[Fe^{2+}]=2,5\cdot 10^{-3}$ mol/l (x=0,62 ml); $[H_2O_2]$=0,2 mol/l; (m=2,5 ml); y=21,88 ml; pH=2,5;
5. $[Fe^{2+}]=2,5\cdot 10^{-3}$ mol/l (x=0,62 ml); $[H_2O_2]$=0,3 mol/l; (m=3,75 ml); y=20,63 ml; pH=2,5;
6. $[Fe^{2+}]=2,5\cdot 10^{-3}$ mol/l (x=0,62 ml); $[H_2O_2]$=0,4 mol/l; (m=5 ml); y=19,38 ml; pH=2,5;
7. $[Fe^{2+}]=2,5\cdot 10^{-3}$ mol/l (x=0,62 ml); $[H_2O_2]$= 0,5mol/l; (m=6,25 ml); y=18,13 ml; pH=2,5;
8. $[Fe^{2+}]=2,5\cdot 10^{-3}$ mol/l (x=0,62 ml); $[H_2O_2]$=0,6 mol/l; (m=7,5 ml), y=16,88 ml; pH=2,5.

Variantele 9—16 pot include aceleași concentrații de Fe^{2+} și H_2O_2, iar pH=3,0. Variantele 17—24 pot include aceleași concentrații de Fe^{2+} și H_2O_2, iar pH=3,5 etc. Datele obținute și calculate se introduc în tabelul II.70.

II. Stabilirea dependenței vitezei de reacție de $[Fe^{2+}]$. Ordinul de reacție în raport cu $[Fe^{2+}]_0$. Prin modul descris în p. I se determină $V_m^{O_2}$, $v_t^{O_2}$ și $v_0^{O_2}$ pentru patru concentrații diferite de fier(II) (de exemplu pot fi utilizate concentrațiile de fier(II) indicate în variantele 1; 2; 3; 7 din p. I sau altele indicate de profesor), menținând concentrațiile de H_2O_2 și H^+ constante în toate experiențele (pot fi de asemenea folosite cele indicate în variantele 1—3,7). În baza dependenței obținute $v_0^{O_2}=f([Fe^{2+}])$ prin metoda grafică, figura II.2, sau metoda de calcul van't Hoff (expresia (II.20)), se determină ordinul de reacție în raport cu $[Fe^{2+}]$. Datele experimentale și calculate se prezintă în tabelele II.70 și II.71.

III. Stabilirea dependenței vitezei de reacție de $[H_2O_2]$. Ordinul

de reacţie în raport cu **[H_2O_2]**. Prin modul descris în p. I se determină V^{O_2}, $V_m^{O_2}$, $v_t^{O_2}$ şi $v_0^{O_2}$ pentru 4—5 concentraţii diferite de peroxid de hidrogen (pot fi folosite cele indicate în variantele 4—8 din p. I sau altele indicate de profesor), menţinând concentraţiile ionilor de fier(II) şi H^+ constante în toate experienţele. În baza datelor obţinute ($v_0^{O_2} = f([H_2O_2])$), ca şi în p. II, se determină ordinul de reacţie în raport cu $[H_2O_2]$.

Datele experimentale şi calculate se prezintă sub formă de tabel (II.70) şi se introduc în tabelul II.72.

IV. Determinarea mecanismului de reacţie. A. Evidenţierea ionilor de Fe^{3+} în timpul reacţiei. Din schema (II.20) (care redă mecanismul descompunerii peroxidului în sistemul Fe^{2+}—H_2O_2) rezultă că în timpul reacţiei, în sistemul Fe^{2+}—H_2O_2, se formează ioni de fier(III). Detectarea unor astfel de ioni şi determinarea concentraţiei lor pot fi efectuate prin metoda spectrofotometrică. La baza acestei metode este reacţia ionilor de fier(III) cu ionii SCN^-, care formează compuşi de culoare roşie. Când concentraţia ionilor SCN^- este mai mare de 0,2 mol/l, în soluţie se formează compuşi complecşi cu sarcină negativă, care se caracterizează prin $\lambda_{max} = 480$ nm. Pentru determinarea concentraţiei ionilor de fier(III), se foloseşte graficul calibrat (figura II.45).

Modul de determinare a ionilor de fier(III) în sistemul Fe^{2+}—H_2O_2 este următorul. Se pregătesc 4 pahare de laborator, în care se introduc câte 20 ml soluţie acidă de rodanură de potasiu (0,35 mol/l), apoi prin modul descris în p. I se efectuează experienţa pentru una din următoarele variante posibile ale concentraţiei reactanţilor (care se indică de profesor):

1. $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $[H_2O_2] = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol/l; pH = 2,5 sau 3,0;
2. $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $[H_2O_2] = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$ mol/l; pH = 2,5 sau 3,0;

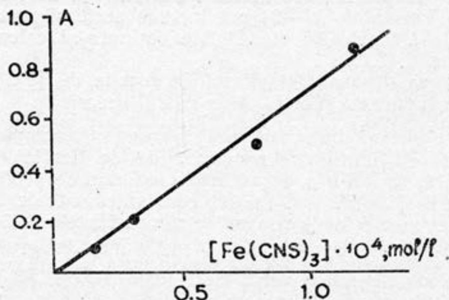


Fig. II.45. Graficul calibrat pentru determinarea concentraţiei ionilor de fier(III) prin metoda spectrofotometrică (prin folosirea ionilor de SCN^-), $\lambda = 480$ nm, $l = 10$ mm

3. $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $[H_2O_2] = 0{,}63 \cdot 10^{-3}$ mol/l; pH=2,5 sau 3,0.

În cazul studiat nu se înregistrează volumul de oxigen eliminat, dar la fiecare minut cu pipeta gradată se iau probe din vasul de reacţie (câte 5 ml) şi se introduc în paharele de laborator pregătite, în care se găseşte soluţie de rodanură de potasiu. Apoi se determină densitatea optică a soluţiei obţinute (la $\lambda = 480$ nm). În baza acestor date se determină concentraţia ionilor de fier(III) prin folosirea graficului calibrat (figura II.45). Rezultatele obţinute şi calculate se introduc în tabelul II.73 şi se prezintă sub forma grafică $[Fe^{3+}] = f(t)$.

B. Detectarea radicalilor $\dot{O}H$. Pentru detectarea formării radicalilor $\dot{O}H$ în timpul reacţiei de descompunere a H_2O_2, în sistemul Fe^{2+}—H_2O_2, pot fi folosiţi acceptori specifici de radicali $\dot{O}H$: paranitrozodimetilanilina (pndma) sau timinul (TM). La introducerea acestor substanţe în mediul de reacţie are loc oxidarea lor eficientă cu radicalii $\dot{O}H$ (dacă astfel de radicali se produc în sistemul cercetat). Ca rezultat al schimbului concentraţiei iniţiale de acceptori se micşorează densitatea optică a amestecului de reacţie, măsurate corespunzător la $\lambda_{max} = 440$ nm (pentru pndma) sau $\lambda_{max} = 265$ nm (pentru TM). Deci, când are loc oxidarea TM sau pndma, introduşi în sistemele de tipul catalizator — H_2O_2, se poate conchide că în mediul de reacţie se formează radicali $\dot{O}H$.

Pentru demonstrarea formării în sistemul cercetat de radicali $\dot{O}H$, în mediul de reacţie (se alege una din variantele propuse în p. I, care se indică de profesor) se introduce TM cu concentraţia în limită de la $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l până la $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l (după indicaţia profesorului). Volumul de soluţie de TM calculat se introduce în mediul de reacţie înainte de adăugarea H_2O_2 (deoarece volumul total de amestec de reacţie este de 25 cm³, în acest caz se adaugă corespunzător un volum mai mic de apă distilată dublu). Controlul schimbului concentraţiei de TM în decursul reacţiei se efectuează prin metoda spectrofotometrică la $\lambda_{max} = 265$ nm (folosirea metodei spectrofotometrice este descrisă în lucrarea D.1, vezi pag. 363). Datele experimentale obţinute se introduc în tabelul II.74 şi se trasează graficul $A = f(t)$. În baza acestor date se poate calcula viteza de reacţie de oxidare a TM: $v_t(\text{TM}) = \dfrac{\Delta A}{\Delta t \cdot \varepsilon \cdot l}$ (mol/l·s) ($\varepsilon_{265} = 7{,}95 \cdot 10^3$ l/mol·cm), iar din graficul $v_t(\text{TM}) = f(t)$, valoarea vitezei iniţiale de reacţie $v_0(\text{TM})$ (tot aşa cum s-a determinat $v_0^{O_2}$ în p. I). Folosind valoarea determinată a vitezei iniţiale de reacţie, se poate calcula concentraţia aproximativă de radicali $\dot{O}H$ în mediul de reacţie*:

$$[\dot{O}H] = \frac{v_0\,[\text{TM}]}{k_{\dot{O}H+TM}\,[\text{TM}]} \qquad \text{(II.349)}$$

unde $k_{\dot{O}H+TM} = 4{,}9 \cdot 10^9$ l/mol·s.

* Astfel se calculează concentraţia aproximativă de radicali $\dot{O}H$, deoarece ei se consumă în câteva reacţii paralele (cu TM, H_2O_2 şi Fe^{2+}).

V. Determinarea vitezei de oxidare a liumomagnezonului în sistemul $Fe^{2+}—H_2O_2$. Experienţa se îndeplineşte prin modul descris în p. I cu diferenţa ca în cazul cercetat, inainte de adăugarea H_2O_2, se introduce un volum calculat de soluţie de liumomagnezon (H_2LM), iar viteza de reacţie se determină prin metoda spectrofotometrică ($\lambda_{max}=514$ nm, $\varepsilon_{514}=1{,}22\cdot10^4$ l/mol·cm). Pentru îndeplinirea experienţei pot fi alese concentraţiile reactanţilor indicate în unul din variantele descrise în p. I. Concentraţia H_2LM este de $2\cdot10^{-4}$ mol/l sau altă mărime în limita de la $1\cdot10^{-4}$ mol/l până la $5\cdot10^{-4}$ mol/l, care este indicată de profesor. Modul de lucru la aplicarea metodei spectrofotometrice este descris în lucrarea D. I (vezi pag. 363). Măsurătorile densităţii optice (la $\lambda_{max}=514$ nm) se efectuează la fiecare minut în decurs de 5 min de la începutul reacţiei. Viteza de reacţie se determină prin expresia

$$v_t(H_2LM)=\frac{\Delta A}{\Delta t\cdot\varepsilon\cdot l}\ (\text{mol/l}\cdot\text{s}) \qquad (II.350)$$

Din graficul $v_t(H_2LM)=f(t)$ se calculează $v_0(H_2LM)$ ($v_0(H_2LM)=v_t(H_2LM)$, când $t\to0$).

Datele experimentale şi calculate se introduc în tabelul II.75.

VI. Determinarea constantei de viteză $k_{\dot{O}H+H_2LM}$. Experienţa se efectuează în modul următor. În vasul de reacţie termostatat (figura II.41) se introduc succesiv volumele calculate de soluţie $FeSO_4$ (n, ml), apă distilată dublu (l, ml), soluţie de liumomagnezon (p, ml) şi soluţie de TM (q, ml). Apoi se pun în funcţiune termostatul (temperatura este indicată de profesor) şi agitatorul magnetic. Peste 8—10 min, necesare pentru termostatarea amestecului de reacţie se adaugă volumul calculat de soluţie H_2O_2 (m, ml). Volumul total al amestecului de reacţie este de 25 cm³, deci suma $n+l+m+p+q=25$ ml. Pentru realizarea studiului cinetic se aleg concentraţiile reactanţilor prezentate în una din variantele descrise mai jos (indicate de profesor). Concentraţia H_2LM poate fi de $2\cdot10^{-4}$ mol/l (sau altă concentraţie in limita $1\cdot10^{-4}$ mol/l$<[H_2LM]<5\cdot10^{-4}$ mol/l, indicată de profesor). Concentraţiile timinului pot fi: $2\cdot10^{-5}$ mol/l, $4\cdot10^{-5}$ mol/l, $6\cdot10^{-5}$ mol/l, $8\cdot10^{-5}$ mol/l şi $1\cdot10^{-4}$ mol/l.

Momentul adăugirii H_2O_2 se consideră începutul reacţiei (concomitent se pune în funcţiune cronometrul). Pentru determinarea constantei $k_{\dot{O}H+H_2LM}$, se foloseşte metoda cu acceptori concurenţi descrisă mai sus (vezi pag. 373). În cazul cercetat se determină valorile ΔC_{H_2LM} (se foloseşte metoda spectrofotometrică) pentru o serie de experienţe, la care concentraţiile tuturor reactanţilor sunt constante, iar concentraţia TM este diferită (într-o experienţă $[TM]=0$, iar în celelalte se schimbă de la $2\cdot10^{-5}$ mol/l până la 2×10^{-4} mol/l. Experimental se determină $A=f(t)$, iar concentraţia corespunzătoare de H_2LM se stabileşte prin folosirea graficului calibrat (vezi figura II.46). În cazul studiat au loc următoarele reacţii concurente:

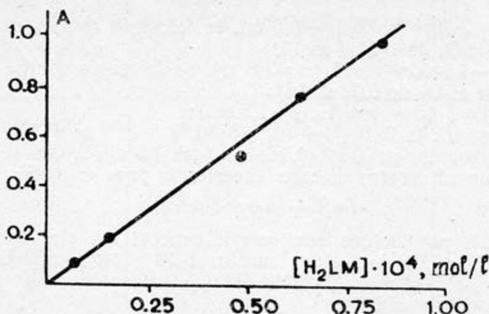
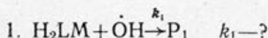
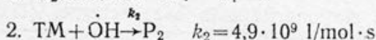


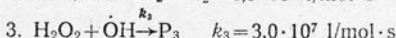
Fig. II.46. Dependenţa $A=f([H_2LM])$ ($\lambda=514$ nm, $l=10$ mm)



1. $H_2LM+\dot{O}H\xrightarrow{k_1}P_1 \quad k_1 - ?$



2. $TM+\dot{O}H\xrightarrow{k_2}P_2 \quad k_2=4{,}9\cdot10^9$ l/mol·s Schema (II.22)



3. $H_2O_2+\dot{O}H\xrightarrow{k_3}P_3 \quad k_3=3{,}0\cdot10^7$ l/mol·s

Ecuaţia (II.347) în acest caz se poate scrie sub forma:

$$1/\Delta C_{H_2LM}=a+\frac{a}{k_1}\left\{\frac{k_2[TM]+k_3[H_2O_2]}{[H_2LM]}\right\} \quad (II.351)$$

sau

$$y=a+bx \quad (II.352)$$

unde

$$y=1/\Delta C_{H_2LM};\ x=\frac{k_2[TM]+k_3[H_2O_2]}{[H_2LM]}$$

şi $b=a/k_1$

In baza datelor obţinute se determină $\Delta C_{H_2LM}(C'_{H_2LM}-C^0_{H_2LM})$, unde: $C^0_{H_2LM}$ este $[H_2LM]$ peste un interval de timp t de la începutul reacţiei, când în sistem nu se adaugă TM, iar C'_{H_2LM} — concentraţia la acelaşi interval de timp în prezenţa unei anumite concentraţii de TM) şi se calculează valorile y şi x. Rezultatele se prezintă sub forma grafică $y=f(x)$ (vezi figura II.44), din care se determină valorile a şi b, apoi se calculează constanta k_{OH+H_2LM}.

Datele experimentale şi calculate se introduc în tabelul II.76.

Una din variantele posibile de concentraţii ale reactanţilor la efectuarea studiului cinetic pentru determinarea k_{OH+H_2LM} este următoarea:

$[Fe^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/l ($n = 0{,}5$ ml, se folosește soluția cu concentrația de $FeSO_4$ de $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l);

$[H_2O_2] = 1{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol/l ($m = 1{,}8$ ml, se folosește soluția cu concentrația de H_2O_2 de 0,02 mol/l);

$[H_2LM] = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/l ($p = 2{,}5$ ml);

[TM], mol/l: 0; $2 \cdot 10^{-5}$; $4 \cdot 10^{-5}$; $6 \cdot 10^{-5}$; $8 \cdot 10^{-5}$ și $1 \cdot 10^{-4}$ (q este egal corespunzător cu 0 ml, 0,5 ml, 1,0 ml, 1,5 ml, 2,0 ml și 2,5 ml), l se calculează pentru fiecare experiență prin expresia

$$l = 25 - (n + m + p + q)$$

Alte variante pot include următoarele concentrații ale reactanților: $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l $< [Fe^{2+}] < 3 \cdot 10^{-5}$ mol/l; $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l $< [H_2O_2] < 3 \times 10^{-3}$ mol/l; $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l $< [H_2LM] < 3 \cdot 10^{-4}$ mol/l; $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l $< [TM] < 2 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

VII. Verificarea mecanismului de reacție prin datele experimentale. 1. În baza datelor experimentale obținute în p. II și III, rezultă o ecuație cinetică fundamentală de forma (când $0{,}5 < [H_2O_2]/[Fe^{2+}] < 200$):

$$v^{O_2}_{0,exp} = f([Fe^{2+}],\ [H_2O_2])$$

2. Conform principiului staționarității în baza schemei (II.20), se obține expresia pentru viteza de reacție $v^{O_2}_{schem}$, în concordanță cu cea determinată experimental $v^{O_2}_{0,exp}$.

3. Se prezintă toate datele experimentale obținute la studiul sistemului Fe^{2+}—H_2O_2, care atestă că mecanismul de descompunere a H_2O_2 este redat în schema (II.20);

4. Se argumentează de ce procesul cercetat (vezi schema (II.20)) este o reacție ciclică ion-radicalică și nu proces în lanț radicalic.

Evaluarea erorii de măsurare se determină tot așa ca în lucrarea D. 1.

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.70. Viteza de reacție

... ml soluție de $FeSO_4$ ($[Fe^{2+}]$= ... mol/l);
... ml soluție de H_2O_2 ($[H_2O_2]$= ... mol/l);
T= ... K.
pH= ...

t, s	1	2	3	$V^{O_2}_m$	$v^{O_2}_t$, mol/l·s	$v^{O_2}_0$, mol/l·s
	$V^{O_2}_1$, cm³	$V^{O_2}_2$, cm³	$V^{O_2}_3$, cm³			

Se trasează graficele: $V^{O_2}_m = f(t)$; $v^{O_2}_t = f(t)$.

Tabelul II.71. Ordinul de reacţie în raport cu [Fe^{2+}[

[H_2O_2]= ... mol/l;
pH= ... ;
T= ... K.

[Fe^{2+}], mol/l		n_{graf}= ...
lg [Fe^{2+}]		
$v_0^{O_2}$, $\frac{mol}{l \cdot s}$		n_{calc}= ...
lg $v_0^{O_2}$		

Se trasează graficele $v_0^{O_2}=f([Fe^{2+}])$; lg $v_0^{O_2}=f(lg[Fe^{2+}])$.

Tabelul II.72. Ordinul de reacţie în raport cu [H_2O_2]

[Fe^{2+}]= ... mol/l;
pH= ...
T= ... K.

[H_2O_2], mol/l		n_{graf}= ...
lg [H_2O_2]		
$v_0^{O_2}$, $\frac{mol}{l \cdot s}$		n_{calc}= ...
lg $v_0^{O_2}$		

Se trasează graficele $v_0^{O_2}=f([H_2O_2])$; lg $v_0^{O_2}=f(lg[H_2O_2])$.

Tabelul II.73. Determinarea [Fe^{3+}] în decursul reacţiei

[Fe^{2+}]= ... mol/l;
[H_2O_2]= ... mol/l;
pH= ...
T= ... K.

t, s	
A	
[Fe^{3+}], mol/l	

Se trasează graficul]Fe^{3+}]=$f(t)$.

Tabelul II.74. Consumul TM (schimbul A al amestecului de reacţie la $\lambda_{max}=265$ nm) în decursul reacţiei

$[Fe^{2+}]=$ ... mol/l;
$[H_2O_2]=$ ... mol/l;
pH= ...
[TM]= ... mol/l;
$T=$ ... K.

t, s	
A	

$[\dot{O}H]=$mol/l;
Se trasează graficul $A=f(t)$.

Tabelul II.75. Viteza de reacţie de oxidare a H_2LM

$[Fe^{2+}]=$ ... mol/l;
$[H_2O_2]=$ ... mol/l;
pH= ...
$[H_2LM]=$ ... mol/l;
$T=$ ... K.

t, s	
A	
$v_t(H_2LM)$, $\frac{mol}{l \cdot s}$	

v_0 $(H_2LM)=$ ... mol/l·s;
Se trasează graficele: $A=f(t)$; $v_t(H_2LM)=f(t)$.

Tabelul II.76. Constanta de viteză $k_{\dot{O}H+H_2LM}$

$[Fe^{2+}]_0=$ ... mol/l ($n=$ ... ml);
$[H_2O_2]_0=$ ... mol/l ($m=$... ml);
pH= ...
$[H_2LM]_0=$ ... mol/l ($p=$ ... ml);
[TM] = ... mol/l, ($q=$ ... ml);
$T=$ ... K.

[TM], mol/l		$a=$ ...
A_{H_2LM}		
C_{H_2LM}, mol/l		$b=$ ...

y		$k_1 = k_{\dot{O}H + H_2LM} = \ldots$
x		

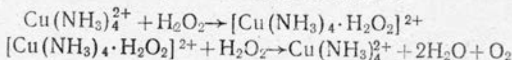
Se trasează graficele $A = f(t)$; $y = f(x)$.

Lucrarea 3

Descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen prin complecşii amoniacali de cupru(II)

Scopul lucrării: studierea proprietăţilor catalitice ale ionilor şi complecşilor amoniacali de Cu^{2+}; studiul cinetic al reacţiei şi stabilirea mecanismului de descompunere catalitică a peroxidului în sistemul Cu^{2+}—NH_3—H_2O_2.

Ionii de Cu^{2+} catalizează reacţia de descompunere a peroxidului de hidrogen. Acest proces, care decurge în mediu acid, a fost studiat amplu. Ca rezultat, mecanismul procesului, care decurge în sistemul Cu^{2+}—H_2O_2 s-a stabilit la nivelul cantitativ. Ionii de Cu^{2+} complexaţi cu liganzi diferiţi sunt, de asemenea, catalizatori eficienţi la descompunerea H_2O_2. Astfel de proprietăţi posedă şi complecşii amoniacali de cupru(II). În mediu bazic (pH=9—10) descompunerea catalitică a peroxidului în sistemul Cu^{2+}—NH_3—H_2O_2 poate fi descrisă prin următoarea schemă:



$$Cu(NH_3)_4^{2+} + H_2O_2 \rightarrow [Cu(NH_3)_4 \cdot H_2O_2]^{2+}$$
$$[Cu(NH_3)_4 \cdot H_2O_2]^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Cu(NH_3)_4^{2+} + 2H_2O + O_2$$

Schema (II.23) *

Pentru studiul cinetic al acestui proces poate fi folosită metoda volumetrică (unul din produşi este O_2) descrisă în lucrarea D. 1 (vezi pag. 361).

Modul de lucru

Utilajul şi reactivii: instalaţie pentru studiul cinetic al reacţiilor prin metoda volumetircă (figura II.41), cronometru, fotocolorimetru: soluţii de: $CuSO_4$ (1 mol/l, $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l, 1×10^{-4} mol/l, H_2O_2 (8 mol/l, 2 mol/l), NH_4OH (25%), $HClO_4$ (conc.).

I. Determinarea vitezei de reacţie la descompunere a H_2O_2 prin ioni de cupru(II). În vasul de reacţie termostatat (figura

---

* În literatură sunt date care demonstrează că procesul cercetat decurge după un mecanism mai complicat (în sistem se formează şi radicali), însă în lucrare se analizează schema simplificată (II.23).

II.41) se introduce volumul calculat (x, ml) soluție de $CuSO_4$ (1 mol/l). Apoi se adaugă volumul necesar de apă bidistilată (y, ml). Se pun în funcțiune termostatul (temperatura este indicată de profesor) și agitatorul magnetic. Amestecul de reacție se termostatează timp de 8—10 min. Concomitent, prin adăugarea de $HClO_4$ se stabilește valoarea pH ($2,5<pH<3,5$) indicată de profesor. Apoi se introduce în mediul de reacție volumul calculat (m, ml) de peroxid de hidrogen. Se ține cont de faptul că volumul total al amestecului de reacție $V_r=25$ cm^3 (deci $x+y+m=25$ ml). Momentul introducerii H_2O_2 se consideră începutul reacției. Concomitent se pune în funcțiune cronometrul, repede se astupă orificiul vasului de reacție și se încep măsurătorile volumului de gaz eliminat (modul de lucru la folosirea metodei volumetrice este descris în lucrarea D. 1, vezi pag. 361). Măsurătorile se efectuează la fiecare 3—5 min timp de 30—40 min. Datele obținute se introduc în tabelul II.77 și se prezintă grafic: $v_t^{O_2}=f(t)$. În baza acestor date se determină viteza de reacție $v_t^{O_2}$ cu expresia (II.339). Apoi din graficul $v_t^{O_2}=f(t)$ se determină viteza inițială de reacție $v_0^{O_2}$ (ca în lucrarea D. 1, vezi pag. 366): $v_0^{O_2}=v_t^{O_2}$, când $t\to 0$.

Variantele posibile de concentrații ale reactanților:

1. $[Cu^{2+}]=0,5$ mol/l ($x=12,5$ ml)
   $[H_2O_2]=2$ mol/l ($m=6,25$ ml)
   $y=6,25$
   pH=2,5 (3,0 sau 3,5)
   Temperatura 293 K (298 K sau 303 K)
2. $[Cu^{2+}]=0,25$ mol/l ($x=6,25$ ml)
   $[H_2O_2]=2$ mol/l ($m=6,25$ ml)
   $y=12,5$ ml
   pH=2,5 (3,0 sau 3,5)
   Temperatura 293 K (298 K sau 303 K)

Alte variante pot include concentrațiile de reactanți în limita: 0,1 mol/l$\leqslant[Cu^{2+}]\leqslant$0,5 mol/l; 0,5 mol/l$\leqslant[H_2O_2]\leqslant$2 mol/l. Valoarea pH-ului poate să varieze de la 2,5 până la 3,5, iar temperatura de la 293 K până la 313 K.

II. Determinarea vitezei de reacție la descompunerea H_2O_2 prin complecșii amoniacali de cupru(II). În vasul de reacție (figura II.41) se introduc succesiv volumele calculate (x, ml) de soluție de $CuSO_4$ ($1\cdot10^{-4}$ mol/l), apă bidistilată (y, ml) și soluție de NH_4OH (p, ml). Apoi se pun în funcțiune termostatul (temperatura este indicată de profesor) și agitatorul magnetic. Amestecul de reacție se termostatează 8—10 min. Concomitent prin adăugarea soluției de $HClO_4$, se stabilește pH-ul necesar (indicat de profesor). În continuare, în vasul de reacție se introduce volumul calculat (m, ml) soluție de H_2O_2. Momentul adăugării H_2O_2 se consideră drept începutul reacției. Deci concomitent se pune în funcțiune cronometrul

şi repede se astupă orificiul vasului de reacţie. Se ţine cont de faptul că volumul total al amestecului de reacţie este de 25 cm³ (deci $x+y+p+m=25$ ml). Măsurătorile volumului de gaz degajat se efectuează la fiecare 15 s timp de 4—5 min (modul de lucru al metodei volumetrice este descris în lucrarea D.1, vezi pag. 361). Fiecare experienţă se repetă de trei ori. In baza valorilor V^{O_2} obţinute se determină volumul mediu de gaz eliminat $V_m^{O_2}$ la fiecare 15 s în timpul reacţiei. Datele obţinute se introduc în tabelul II.78 şi se prezintă sub formă grafică: $V_m^{O_2}=f(t)$. In baza acestor date se calculează viteza de reacţie prin formula (II.339). Datele obţinute se prezintă sub formă grafică: $v_t^{O_2}=f(t)$, din care se determină viteza de reacţie iniţială $v_0^{O_2}$($v_0^{O_2}=v_t^{O_2}$ când $t\to 0$, vezi figura II.31).

Calcularea vitezei de reacţie de descompunere catalizată a peroxidului de hidrogen prin complecşii amoniacali de cupru(II) poate fi efectuată prin folosirea următoarelor concentraţii ale reactanţilor:

1. $[Cu^{2+}]=5\cdot 10^{-6}$ mol/l ($x=1,25$ ml); $[H_2O_2]=0,1$ mol/l ($m=$ $=1,25$ ml);

$y=21,5$ ml

2. $[Cu^{2+}]=7,5\cdot 10^{-6}$ mol/l ($x=1,87$ ml soluţie de $CuSO_4$ cu concentraţia de $1\cdot 10^{-4}$ mol/l; $[H_2O_2]=0,1$ mol/l ($m=0,25$ ml);

$y=20,25$ ml

3. $[Cu^{2+}]=1\cdot 10^{-5}$ mol/l ($x=2,5$ ml); $[H_2O_2]=0,1$ mol/l ($m=$ $=1,25$ ml);

$y=20,25$ ml

4. $[Cu^{2+}]=1,5\cdot 10^{-5}$ mol/l ($x=3,75$ ml); $[H_2O_2]=0,1$ mol/l ($m=$ $=1,25$ ml);

$y=19,0$ ml

5. $[Cu^{2+}]=2\cdot 10^{-5}$ mol/l ($x=5,0$ ml); $[H_2O_2]=0,1$ mol/l ($m=$ $=1,25$ ml);

$y=17,75$ ml

6. $[Cu^{2+}]=2,5\cdot 10^{-5}$ mol/l ($x=6,25$ ml); $[H_2O_2]=0,1$ mol/l ($m=$ $=1,25$ ml);

$y=16,0$ ml

7. $[Cu^{2+}]=1\cdot 10^{-5}$ mol/l ($x=2,5$ ml); $[H_2O_2]=0,05$ mol/l ($m=$ $=0,62$ ml);

$y=20,88$ ml

8. $[Cu^{2+}]=1\cdot 10^{-5}$ mol/l ($x=2,5$ ml); $[H_2O_2]=0,075$ mol/l ($m=$ $=0,93$ ml);

$y=20,53$ ml

9. $[Cu^{2+}]=1\cdot 10^{-5}$ mol/l ($x=2,5$ ml); $[H_2O_2]=0,1$ mol/l ($m=$ $=1,25$ ml);

$y=20,25$ ml

10. $[Cu^{2+}]=1\cdot 10^{-5}$ mol/l ($x=2,5$ ml); $[H_2O_2]=0,15$ mol/l ($m=$ $=1,87$ ml);

$y=19,63$ ml

11. $[Cu^{2+}]=1\cdot10^{-5}$ mol/l ($x=2,5$ ml); $[H_2O_2]=0,2$ mol/l ($m=$ $=2,5$ ml);

$$y=19,0 \text{ ml}$$

12. $[Cu^{2+}]=1\cdot10^{-5}$ mol/l ($x=2,5$ ml); $[H_2O_2]=0,25$ mol/l ($m=$ $=3,12$ ml);

$$y=18,38 \text{ ml}$$

În toate cazurile în mediul de reacție se adaugă 1 ml de soluție NH_4OH ($p=1$ ml). pH-ul amestecului de reacție în toate variantele propuse poate fi 9,5; 10,0 sau 10,5.

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.78.

III. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația catalizatorului. Ordinul de reacție în raport cu $[Cu^{2+}]_0$. Prin modul descris în p. II se determină $V^{O_2}=f(t)$ $V_m^{O_2}=f(t)$, $v_t^{O_2}=f(t)$ și $v_0^{O_2}$ pentru 4—6 concentrații inițiale diferite de Cu^{2+} (concentrațiile celorlalți componenți se mențin constante în toate experiențele). Pot fi folosite concentrațiile reactanților indicate în variantele 1—6 (p. II). În baza datelor obținute se trasează graficul $v_0^{O_2}=f([Cu^{2+}])$ și aplicând metoda grafică (vezi figura I.2) și metoda de calcul a lui van't Hoff (expresia (II.20)) se determină ordinul de reacție în raport cu $[Cu^{2+}]$. Datele obținute și calculate se introduc sub formă de tabel (II.78) și se introduc în tabelul (II.79).

IV. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația H_2O_2. Ordinul de reacție în raport cu $[H_2O_2]_0$. Prin modul descris în p. II se determină $V^{O_2}=f(t)$, $V_m^{O_2}=f(t)$, $v_t^{O_2}=f(t)$ și $v_0^{O_2}$ pentru 4—6 concentrații inițiale diferite de H_2O_2 (concentrațiile celorlalți participanți la reacție se mențin constante). Pot fi utilizate concentrațiile indicate în variantele 7—12 (p. II). În baza datelor obținute se trasează graficul $v_0^{O_2}=f([H_2O_2])$. Prin metoda grafică (vezi figura II.2) și prin metoda de calcul a lui van't Hoff (expresia (II.20)) se determină ordinul de reacție în raport cu $[H_2O_2]_0$. Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (II.78) și se introduc în tabelul II.80.

V. Stabilirea mecanismului de reacție. A. Prin modul descris în p. II se determină volumul de gaz degajat în timpul reacției V^{O_2} (și volumul mediu $V_m^{O_2}$), la anumite concentrații ale reactanților (indicate de profesor) în absența și prezența în mediul de reacție a inhibitorului paranitrozodimetilanilina (acceptor specific de radicali $\dot{O}H$). În acest caz paranitrozodimetilanilina (pndma) se introduce în mediul de reacție până la adăugarea H_2O_2. Volumul total de amestec de reacție rămâne același, 25 cm^3. Deci, când se adaugă pndma, în mediul de reacție se introduce un volum corespunzător mai mic de apă bidistilată.

Se studiază influența pndma de trei concentrații diferite în limitele: $1\cdot10^{-4}$ mol/l $\geqslant$ [pndma] $\geqslant 5\cdot10^{-5}$ mol/l (concentrațiile se indică de profesor) asupra procesului de degajare a O_2 din sistemul

cercetat. Datele obţinute se introduc în tabelul II.81 şi se prezintă sub formă grafică $V_m^{O_2}=f(t)$. In baza acestor date se conchide, dacă procesul în sistemul cercetat decurge ca o reacţie în lanţ (vezi metoda cu inhibitori, pag. 364).

B. Prin modul descris în p. II; V. A. se efectuează reacţia de descompunere a peroxidului în prezenţa pndma ([pndma] $=1\times10^{-4}$ mol/l sau altă concentraţie în limita $1\cdot10^{-4}$ mol/l $\leqslant$ [pndma] $\leqslant 3\cdot10^{-4}$ mol/l). Concentraţiile de reactanţi sunt indicate de profesor. In acest caz nu se înregistrează volumul de gaz eliminat, ci se determină (prin metoda spectrofotometrică descrisă în lucrarea D. 1, vezi pag. 363) consumul pndma în timpul reacţiei. Probele se iau din mediul de reacţie cu pipeta gradată la fiecare 2 min (timp de 10 min), se introduc în cuva de 10 mm şi se fac citirile spectrofotometrice ($\lambda=440$ nm). Datele obţinute ($A=f(t)$) se introduc în tabelul II.82.

In baza datelor experimentale obţinute în p. V. A şi V. B se conchide asupra formării de radicali $\dot{O}H$ în sistemul cercetat şi mecanismul (ion-molecular sau în lanţ liniar) ce are loc în sistemul Cu^{2+}—NH_3—H_2O_2.

VI. Compararea ecuaţiei cinetice a vitezei de reacţie determinată experimental cu cea obţinută în baza schemei (II.23). Ecuaţia cinetică a vitezei de reacţie determinată experimental în formă simplificată poate fi redată prin expresia:

$$v_{0,\,exp}^{O_2}=\varkappa\,[Cu(NH_3)_4^{2+}]^{n_1}\cdot[H_2O_2]^{n_2} \qquad (II.353)$$

unde: $\varkappa$ — constanta de viteză efectivă; n_1 şi n_2 — ordinul de reacţie în raport cu $[Cu^{2+}]_0$ şi $[H_2O_2]_0$ corespunzător, determinate în mod experimental (vezi p. III şi IV).

Ecuaţia cinetică a vitezei de reacţie poate fi obţinută şi în baza schemei (II.23). In acest caz se admite ca una din etape este determinantă de viteză sau se presupune că concentraţia compusului intermediar $[Cu(NH_3)_4\cdot H_2O_2]^{2+}$ este foarte mică şi în timpul reacţiei rămâne staţionară (se poate folosi metoda concentraţiilor staţionare).

Comparând rezultatele, se constată o bună concordanţă.

VII. Compararea valorilor vitezei de reacţie, când procesul este catalizat de ionii de Cu^{2+} şi complecşii amoniacali de Cu(II). In baza rezultatelor obţinute în p. I şi II se calculează valorile $v_0^{O_2}$ când procesul de descompunere a H_2O_2 este catalizat de ionii de Cu^{2+} şi complecşii amoniacali de Cu(II) de aceeaşi concentraţie (se ţine cont de faptul că $v_0^{O_2}$ creşte proporţional cu concentraţia de $[Cu^{2+}]$ sau cu concentraţia de complecşii amoniacali de Cu^{2+}). Rezultatele obţinute se compară. Se dă explicaţie diferenţei de viteză observate.

Evaluarea erorii de măsurare se determină tot aşa ca şi în lucrarea D.1. (vezi pag. 370).

Tabelul II.77. Cataliza prin ioni de Cu^{2+}

... ml de soluție $CuSO_4$ (mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;

... ml de soluție de H_2O_2 (mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;

$T = \ldots$ K.

t, s			$v_0^{O_2} = \ldots$ mol/l·s
V^{O_2}, cm³	1		
	2		
	3		
$V_m^{O_2}$, cm³			
$v_t^{O_2}$, $\frac{mol}{l \cdot s}$			

Se trasează graficele $V_m^{O_2} = f(t)$, $v_t^{O_2} = f(t)$

Tabelul II.78. Cataliza prin complecși amoniacali de cupru(II)

... ml soluție de $CuSO_4$ (mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;

... ml soluție de NH_4OH (25%);

... ml soluție de H_2O_2 (mol/l). concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;

pH= ...

$T = \ldots$ K;

t, s			
V^{O_2}, cm³	1		$v_0^{O_2} = \ldots$ mol/l·s
	2		
	3		
$V_m^{O_2}$, cm³			
$v_t^{O_2}$, mol/l·s			

Se trasează graficele $V_m^{O_2} = f(t)$; $v_t^{O_2} = f(t)$.

Tabelul II.79. Ordinul de reacție în raport cu $[Cu^{2+}]$

$[Cu^{2+}]$, mol/l		$n_{graf}=\ldots$ $n_{calc}=\ldots$
$\lg [Cu^{2+}]$		
$v_0^{O_2}$, $\frac{mol}{l \cdot s}$		
$\lg v_0^{O_2}$		

Se prezintă graficul $\lg v_0^{O_2}=f([Cu^{2+}])$

Tabelul II.80. Ordinul de reacție în raport cu $[H_2O_2]$

$[H_2O_2]$, mol/l		
$v_0^{O_2}$, $\frac{mol}{l \cdot s}$		$n_{graf}=\ldots$ $n_{calc}=\ldots$
$\lg [H_2O_2]$		
$\lg v_0^{O_2}$		

Se trasează graficul $\lg v_0^{O_2}=f\ (\lg([H_2O_2]))$.

Tabelul II.81. Influența pndma

... ml soluție de $CuSO_4$ (... mol/l); concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;

... ml soluție de H_2O_2 (... mol/l); concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;

... ml soluție de NH_4OH (25%);

pH=...

... ml soluție de pndma (... mol/l); concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l.

$T=\ldots K$.

t, s		
V^{O_2}, cm^3 fără pndma	1	
	2	
	3	

$V_m^{O_2}$		
V^{O_2}, cm^3 în prezența pndma	1	
	2	
	3	
$V_m^{O_2}$		

Se trasează graficul $V_m^{O_2}=f(t)$, ambele curbe cinetice se prezintă în același grafic.

Tabelul II.82. Consumul pndma în decursul reacției (concentrațiile sistemului reactant vezi tabelul II.81)

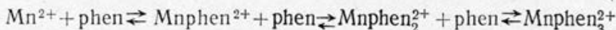
t, s	
A	
pndma, mol/l	

Lucrarea 4

Determinarea compoziției catalizatorului în sistemul Mn(II)—o-fenantrolină—H_2O_2

Scopul lucrării: determinarea vitezei de reacție la descompunerea peroxidului de hidrogen și a ordinului de reacție în raport cu concentrația catalizatorului în sistemul Mn(II) — o-fenantrolină — H_2O_2, stabilirea dependenței vitezei de reacție de concentrația fenantrolinei (de raportul $\frac{[phen]_0}{[Mn^{2+}]_0}=\beta$) și determinarea compoziției catalizatorului.

Soluțiile apoase de $MnCl_2$ (ionii de Mn^{2+}) și de o-fenantrolină (phen) luate aparte nu catalizează procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen. Amestecul acestor substanțe, în anumite cantități ($[Mn^{2+}]_0 > 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $0,5 \leqslant \frac{[phen]_0}{(Mn^{2+}]_0} = \beta \leqslant 8$), în mediul neutru ($7,0 < pH < 8,0$), datorită formării compușilor complecși:



$$Mn^{2+} + phen \rightleftarrows Mnphen^{2+} + phen \rightleftarrows Mnphen_2^{2+} + phen \rightleftarrows Mnphen_3^{2+}$$

catalizează eficient descompunerea H_2O_2 (din mediul de reacție se degajă oxigen). Pentru studiul cinetic poate fi aplicată metoda volumetrică descrisă în lucrarea D.1 (vezi pag. 361). Este cunoscut că numai unul din complecșii manganului cu fenantrolina și anume $Mnphen_2^{2+}$ aduce contribuția principală la cataliza procesului cercetat. Modul de stabilire a compoziției complexului cu activitatea catalitică în astfel de procese este descris în continuare.

Descompunerea H_2O_2 în sistemul $Mn(II)$—o-fenantrolină—H_2O_2 decurge ca o reacție în lanț liniar. Schema acestui proces este prezentată mai sus (vezi ecuația (II.10), pag. 267).

Modul de lucru și de stabilire a compoziției complexului cu activitate catalitică în sistemul de tipul Me^{n+}—ligand—H_2O_2

Principiul uneia din metodele existente este descris în continuare: se compară valorile vitezei de reacție (determinate experimental) și fracțiunea complecșilor care se formează în mediul de reacție (se calculează prin modul de lucru descris mai jos), pentru diferite valori ale lui β. Dacă rezultatele indică o corelație între variația vitezei de reacție și valorile α ale unuia dintre complecși în funcție de β, atunci se poate conchide că complexul catalizează procesul studiat (sau aduce contribuția principală la cataliza reacției cercetate)*. Fracțiunea complexului se determină prin expresia

$$\alpha_m = \frac{[MeL_m^{n+}]}{[Me^{n+}]_0} = \frac{K_m[L]^m}{1 + \sum_{l}^{m} K_m[L]^m} \qquad (II.354)$$

unde: K_m — constanta generală de stabilitate a complexului cu compoziția MeL_m^{n+}; $[MeL_m^{n+}]$ — concentrația acestui complex; $[Me^{n+}]_0$— concentrația generală de ioni Me^{n+}; $[L]$ — concentrația de echilibru a ligandului.

Valorile $[L]$, când în sistem se formează numai trei compuși complecși, se calculează prin ecuația

$$\bar{n} = \frac{[L]_0 - [L]}{[Me^{n+}]_0} = \frac{K_1[L] + 2K_1K_2[L]^2 + 3K_1K_2K_3[L]^3}{1 + K_1[L] + K_1K_2[L]^2 + K_1K_2K_3[L]^3} \qquad (II.355)$$

* Această metodă se folosește, de obicei, când numai unul din complecșii care se formează în mediul de reacție catalizează procesul de descompunere a peroxidului.

unde: $\overline{n}$ — funcția de formare; $[L]_0$ — concentrația totală de ligand; K_1, K_2 și K_3 — constantele de stabilitate ale complecșilor.

Pentru valorile date pentru $[L]_0$ și $[Me^{n+}]_0$, concentrația L se alege în așa mod, încât valoarea $\overline{n}$ calculată utilizând partea stângă a ecuației (II.355) să nu difere cu mai mult de 1,5—3% de cea calculată prin partea dreaptă a aceleiași ecuații. Valorile [L], determinate în acest mod, se folosesc pentru calcularea valorilor α_m (cu ecuația (II.354)).

Pentru determinarea [L] și, corespunzător, a fracțiunilor de complecși α_1, α_2, α_3 pot fi utilizate programe speciale la calculator.

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație pentru studiul cinetic prin metoda volumetrică (figura (II.41); cronometru; soluție de complecși de mangan(II) cu o-fenantrolină; soluție tampon; H_2O_2 (2,0 mol/l).

Prepararea soluției tampon (pH=7,09 sau 7,36). Pentru prepararea 1 l soluție tampon de pH=7,09 se iau (la balanța analitică) 11,66 g H_3BO_3 și 1,15 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, se dizolvă în apă bidistilată într-un balon cotat de 1 l(până la cotă). Pentru prepararea 1 l de soluție tampon de pH=7,36 sunt necesare 11,16 g H_3BO_3 și 1,91 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Prepararea soluției de complecși (catalizator). Se calculează cantitățile de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ și o-fenantrolină necesare pentru prepararea 100 ml soluție de catalizator de concentrația $6{,}25 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Deci, concentrație de phen sunt necesare 0,2475 g de o-fenantrolină (se cântăresc cu precizie 0,1237 g de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$). Concentrația fenantrolinei (ligandului) se calculează pornind de la valoarea β necesară în reacție. De exemplu, când $\beta = 2\left(\frac{[phen]}{[Mn^{2+}]_0} = 2\right)$, $[phen]_0 = 2[Mn^{2+}]_0$.

In cazul cercetat $[phen]_0 = 12{,}5 \cdot 10^{-3}$ mol/l (deoarece $[Mn^{2+}]_0 = 6{,}25 \cdot 10^{-3}$ mol/l). Pentru prepararea 100 ml soluție cu astfel de concentrație de phen sunt necesare 0,2475 g de o-fenantrolină (se folosește balanța analitică). Cantitățile cântărite de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ și o-fenantrolină se transferă cantitativ într-un balon cotat de 100 ml prin folosirea soluției tampon (de pH=7,09 sau 7,36). Când toată fenantrolina se dizolvă, catalizatorul se consideră pregătit pentru efectuarea studiului cinetic.

I. Determinarea vitezei de reacție. In vasul de reacție termostatat (vezi figura II.41) se introduc volumele calculate de soluție de catalizator (x, ml) și de soluție tampon (y, ml). Apoi se pun în funcțiune termostatatul (temperatura este indicată de profesor, $293 < T$, $K < 303$) și agitatorul magnetic. Peste 8—10 min, necesare pentru termostatarea amestecului de reacție, se adaugă volumul calculat de peroxid de hidrogen (m, ml). Acest moment se consideră începutul reacției. Deci concomitent se pune în funcțiune crono-

metrul, repede se astupă orificiul vasului de reacție și se încep măsurătorile volumului de gaz eliminat (modul de lucru la folosirea metodei volumetrice este descris în lucrarea D.1; vezi pag. 361). Se ține cont de faptul că volumul total de amestec de reacție este de 25 cm³ ($V_r=25$ cm³). Deci $x+y+m=25$ ml. Măsurătorile volumului de gaz degajat V^{O_2} se efectuează la fiecare 15 s în decurs de 4—5 min. Fiecare experiență se repetă de 3 ori, după care se calculează volumul mediu de gaz eliminat după fiecare interval de timp $V^{O_2}_m$.

In baza datelor obținute se trasează graficul $V^{O_2}_t=f(t)$. Viteza de reacție $v^{O_2}_t$ se calculează prin expresia (II.339).

Din graficul $v^{O_2}_t=f(t)$, prin extrapolarea dreptei obținute la ordonată (analogic ca și în lucrarea D.1), se determină viteza inițială de reacție $v^{O_2}_0(v^{O_2}_0=v^{O_2}_t$, când $t\to 0)$.

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.83.

Variantele posibile de concentrații ale reactanților:

1. $[Mn^{2+}]=1\cdot10^{-3}$ mol/l ($x=4$ ml); $\beta=1$; pH=7,09 sau 7,36; $y=19,75$ ml; $[H_2O_2]=0,1$ mol/l ($m=1,25$ ml)
2. $[Mn^{2+}]=2\cdot10^{-3}$ mol/l ($x=8$ ml); $\beta=1$; pH=7,09 sau 7,36; $y=15,75$ ml; $[H_2O_2]=0,1$ mol/l ($m=1,25$ ml)

Pot fi realizate și alte variante în care concentrațiile se modifică în limitele $1\cdot10^{-3}$ mol/l$<[Mn^{2+}]<2,5\cdot10^{-3}$ mol/l; 0,05 mol/l$<$$<[H_2O_2]<0,25$ mol/l; $0,5<\beta<8$.

La efectuarea lucrării concentrațiile reactanților se indică de profesor.

II. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația catalizatorului. Ordinul de reacție în raport cu concentrația catalizatorului. Prin modul descris în p. I se determină $V^{O_2}=f(t)$, $V^{O_2}_m=$ $=f(t)$, $v^{O_2}_t=f(t)$ și $v^{O_2}_0$ pentru diferite concentrații ale catalizatorului:

1. $10^3\cdot[Mn^{2+}]$ mol/l: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5;
   $\beta=1$; $[H_2O_2]=0,1$ mol/l; pH=7,09
2. $10^3\cdot[Mn^{2+}]$ mol/l: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5;
   $\beta=2$; $[H_2O_2]=0,1$ mol/l; pH=7,09
3. $10^3\cdot[Mn^{2+}]$ mol/l: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5;
   $\beta=3$; $[H_2O_2]=0,1$ mol/l; pH=7,09
4. $10^3\cdot[Mn^{2+}]$ mol/l: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5;
   $\beta=2$; $[H_2O_2]=0,15$ mol/l; pH=7,09
5. $10^3\cdot[Mn^{2+}]$ mol/l: 1,0; 1,5; 2,0; 2,5;
   $\beta=2$, $[H_2O_2]=0,2$ mol/l; pH=7,09

Variantele VI—X pot conține aceleași concentrații de reactanți, iar pH-ul mediului de reacție este de 7,36 (se folosește soluția tampon de pH=7,36).

In baza datelor obținute se determină ordinul de reacție în raport cu concentrația catalizatorului (prin metoda grafică, folosind

dependența $\lg v_0^{O_2}=f(\lg[Mn^{2+}])$, vezi figura II.2, sau prin metoda de calcul a lui van't Hoff, folosind expresia (II.20).

Datele experimentale și calculate se prezintă grafic: $V_m^{O_2}=f(t)$; $v_t^{O_2}=f(t)$; $v_0^{O_2}=f([Mn^{2+}]_0)$; $\lg v_0^{O_2}=f(\lg[Mn^{2+}]_0)$ și sub formă de tabel (II.83) și se introduc în tabelul II.84.

III. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația o-fenantrolinei (sau de $\beta=\frac{[phen]_0}{[Mn^{2+}]_0}$. Prin modul descris în p. I se determină $V^{O_2}=f(t)$, $V_m^{O_2}=f(t)$, $v_t^{O_2}=f(t)$ și $v_0^{O_2}$ pentru valorile $\beta=$ $=0,5$; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0, când concentrațiile reactanților sunt constante, egale cu cele indicate în una din următoarele variante:

Varianta	$10^3 [Mn^{2+}]$, mol/l	$[H_2O_2]$, mol/l	pH
1	1,0	0,10	7,09
2	1,0	0,15	7,09
3	1,0	0,20	7,09
4	1,5	0,10	7,09
5	1,5	0,15	7,09
6	1,5	0,20	7,09
7	2,0	0,10	7,09
8	2,0	0,15	7,09
9	2,0	0,20	7,09
10—18	Aceleași concentrații corespunzătoare variantelor 1—9		

Datele obținute se prezintă sub formă de tabel (II.83), sub formă grafică: $V_m^{O_2}=f(t)$; $v_t^{O_2}=f(t)$; $v_0^{O_2}=f(\beta)$ și se introduc în tabelul II.85.

IV. Calculul fracțiunii α_m de complecși $Mnphen^{2+}$ (α_1); $Mnphen_2^{2+}$ (α_2) și $Mnphen_3^{2+}$ (α_3) în funcție de β. Pentru calculul valorilor α_m se folosește metoda descrisă mai sus (vezi pag. 391). În cazul cercetat:

$$\alpha_m=\frac{[Mnphen_m^{2+}]}{[Mn^{2+}]_0}=\frac{K_m[L]^m}{1+\sum_1^m K_m[L]^m} \tag{II.356}$$

([L] este concentrația phen de echilibru):

$$\bar{n}=\frac{[L]_0-[L]}{[Mn^{2+}]_0}=\frac{K_1[L]+2K_1K_2[L]^2+3K_1K_2K_3[L]^3}{1+K_1[L]+K_1K_2[L]^2+K_1K_2K_3[L]^3} \tag{II.357}$$

($[L]_0$ este concentrația inițială a phen; $K_1=1,26\cdot10^4$; $K_2=1,6\times$ $\times10^3$; $K_3=1,25\cdot10^3$).

Se calculează valorile [L] și α_m (α_1; α_2; α_3), când $\beta=0,5$; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0 și 8,0 ($[Mn^{2+}]_0=1\cdot10^{-3}$ mol/l sau $2\cdot10^{-3}$ mol/l).

Rezultatele obținute se prezintă în tabelul II.86. Aceste date se compară (sub formă grafică) cu valorile $v_2^{O_2}$ pentru aceleași β și se conchide asupra compoziției catalizatorului în sistemul Mn(II)—o-fenantrolină—H_2O_2.

Evaluarea erorii de măsurare se efectuează tot așa ca și în lucrarea D. 1.

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.83. Viteza de reacție

... ml soluție de catalizator (concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l);

... ml soluție de H_2O_2 (concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l);

β= ...

pH= ...

T=... K.

t, s			$v_0^{O_2}$ =mol/l·s
V^{O_2}, cm³	1		
	2		
	3		
$V_m^{O_2}$, cm³			
$v_t^{O_2}$ mol/l·s			

Se trasează graficele $V_m^{O_2}=f(t)$; $v_t^{O_2}=f(t)$.

Tabelul II.84. Ordinul de reacție în raport cu $[Mn^{2+}]_0$ (concentrația catalizatorului)

pH= ...

β= ...

$[H_2O_2]_0$=... mol/l;

T=... K.

$[Mn^{2+}]_0$, mol/l		n_{graf}= ...
lg $[Mn^{2+}]_0$		
$v_0^{O_2}$, mol/l·s		n_{calc}= ...
lg $v_0^{O_2}$		

Se trasează graficele $v_0^{O_2}=f([Mn^{2+}]_0)$; lg $v_0^{O_2}=f($ lg $[Mn^{2+}]_0)$.

Tabelul II.85. Viteza de reacție la diferite valori β

$[Mn^{2+}]$= ... mol/l;
$[H_2O_2]$= ... mol/l;
pH= ...
T= ... K.

$\beta = \frac{[phen]_0}{[Mn^{2+}]_0}$	
$v_0^{O_2}$, mol/l·s	

Se trasează graficele $v_0^{O_2} = f(\beta)$

Tabelul II.86. Cota α_m a complecșilor la diferite valori β

$[Mn^{2+}]$ = ... mol/l.

β	
α_1	
α_2	
α_3	

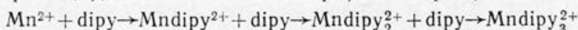
Se trasează graficul $\alpha_m = f(\beta)$
Compoziția catalizatorului este de...

Lucrarea 5

Determinarea compoziției catalizatorului în sistemul Mn(II) — α, α′-dipiridil — H_2O_2

Scopul lucrării: determinarea vitezei de reacție la descompunerea peroxidului de hidrogen în sistemul Mn(II)—α, α′-dipiridil — H_2O_2 și a ordinului de reacție în raport cu concentrația catalizatorului; stabilirea dependenței vitezei de reacție de concentrația. α, α′-dipiridilului (de raportul $\frac{[dipy]_0}{[Mn^{2+}]_0} = \beta$) și determinarea compoziției catalizatorului.

Soluțiile apoase de $MnCl_2$ (ionii de Mn^{2+}) și de α, α'-dipiridil (dipy), luate aparte, nu catalizează procesul de descompunere a peroxidului de hidrogen. Amestecul acestor substanțe, în anumite cantități ($[Mn^{2+}] > 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $2 < \frac{[dipy]_0}{[Mn^{2+}]_0} = \beta \leqslant 16$), în mediul neutru ($7{,}0 < pH < 8{,}0$), datorită formării compușilor complecși:

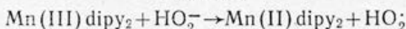


$$Mn^{2+} + dipy \rightarrow Mndipy^{2+} + dipy \rightarrow Mndipy_2^{2+} + dipy \rightarrow Mndipy_3^{2+}$$

catalizează eficient descompunerea H_2O_2 (din mediul de reacție se elimină oxigen). Pentru studiul cinetic al acestui proces poate fi folosită metoda volumetrică descrisă în lucrarea D. 1 (vezi pag. 361). Este cunoscut că numai unul din complecșii manganului cu α, α'-dipiridilul, și anume $Mndipy_2^{2+}$, aduce contribuția principală la cataliza procesului cercetat. Modul de stabilire a compoziției complexului cu activitate catalitică în astfel de procese este descris în lucrarea D.4 (vezi pag. 391).

Descompunerea H_2O_2 în sistemul Mn(II)—dipy—H_2O_2 decurge ca o reacție în lanț liniar, schema căreia poate fi prezentată astfel:

Inițierea:

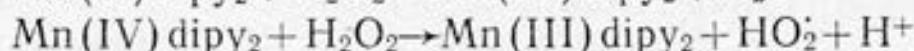


$$Mn(III)dipy_2 + HO_2^- \rightarrow Mn(II)dipy_2 + HO_2^{\cdot}$$

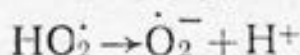
Propagarea:



$$Mn(II)dipy_2 + H_2O_2 \rightarrow Mn(IV)dipy_2 + H_2O$$



$$Mn(IV)dipy_2 + H_2O_2 \rightarrow Mn(III)dipy_2 + HO_2^{\cdot} + H^+$$

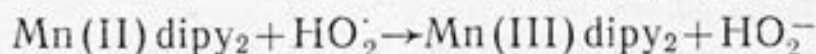


$$HO_2^{\cdot} \rightarrow \dot{O}_2^- + H^+ \qquad \text{Schema (II.24)}$$



$$Mn(III)dipy_2 + \dot{O}_2^- \rightarrow Mn(II)\ dipy_2 + O_2$$

Terminarea:



$$Mn(II)dipy_2 + HO_2^{\cdot} \rightarrow Mn(III)dipy_2 + HO_2^-$$

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație pentru studiul cinetic prin metoda volumetrică (figura II.41); cronometrul; soluție de catalizator (de complecși de mangan(II) cu α, α'-dipiridilul), soluție tampon, H_2O_2 (2,0 mol/l).

Soluțiile tampon se prepară ca în lucrarea 4 (vezi pag. 392).

Prepararea soluției de catalizator. Se calculează cantitățile de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ și α, α'-dipiridil necesare pentru prepararea a 100 ml soluție de catalizator de concentrația $3{,}125 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Deci, concentrația $[Mn^{2+}]_0$ ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) este de $3{,}125 \cdot 10^{-3}$ mol/l (se cântărește cu precizie 0,0619 g de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$). Concentrația α, α'-dipiridilului se calculează pornind de la valoarea β necesară reacției. De exemplu, când $\beta = 2$ ($[dipy]_0/[Mn^{2+}]_0 = 2$), $[dipy]_0 = 2[Mn^{2+}]_0$. În cazul cercetat $[dipy]_0 = 6{,}25 \cdot 10^{-3}$ mol/l (deoarece $[Mn^{2+}]_0 = 3{,}125 \cdot 10^{-3}$ mol/l). Pentru prepararea a 100 ml soluție de asemenea concentrație de dipy, sunt necesare, 0,0976 g de α, α'-dipiri-

dil (se folosește balanța analitică). Cantitățile cântărite de $MnCl_2 \times \times 4H_2O$ și α, α′-dipiridil se transferă cantitativ într-un balon cotat de 100 ml prin folosirea soluției tampon (de pH=7,09 sau 7,36). Când tot α, α′-dipiridilul se dizolvă, catalizatorul se consideră pregătit pentru efectuarea studiului.

I. Determinarea vitezei de reacție. In vasul de reacție termostatat (vezi figura II.41) se introduc volumele calculate de soluție de catalizator (*x*, ml) și de soluție tampon (*y*, ml). Apoi se pun în funcțiune termostatul (temperatura este indicată de profesor, $293\ K<T<<303\ K$) și agitatorul magnetic. Peste 8—10 min, necesare pentru termostatarea amestecului de reacție, se adaugă volumul calculat de peroxid de hidrogen (*m*, ml). Acest moment se consideră începutul reacției. Deci, concomitent se pune în funcțiune cronometrul, repede se închide orificiul vasului de reacție și se încep măsurătorile volumului de gaz eliminat (modul de lucru la folosirea metodei volumetrice este descris în lucrarea D.1, vezi pag. 361). Se ține cont de faptul că volumul total de amestec de reacție $V_r = =25\ cm^3$. Deci, $x+y+m=25$ ml. Măsurătorile volumului de gaz eliminat se efectuează la fiecare 15 s în decurs de 4—5 min. Fiecare experiență se repetă de 3 ori, după care se calculează volumul mediu de gaz $V_m^{O_2}$ degajat după fiecare interval de timp.

In baza datelor obținute se trasează graficul $V_m^{O_2}=f(t)$. Viteza de reacție $v_t^{O_2}$ se calculează prin expresia (II.339). Din graficul $v_t^{O_2}= =f(t)$, prin extrapolarea dreptei obținute către axa ordonatei (analog ca în lucrarea D.1), se determină viteza inițială de reacție $v_0^{O_2}$ ($v_0^{O_2}=v_t^{O_2}$, când $t\to 0$).

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.87.

Variantele posibile de concentrații ale reactanților:

1. $[Mn^{2+}]=5\cdot 10^{-4}$ mol/l ($x=4$ ml); $\beta=4$;
   $[H_2O_2]=0,1$ mol/l ($m=1,25$ ml*); $y=19,75$ ml;
   pH=7,09 sau 7,36
2. $[Mn^{2+}]\ 1\cdot 10^{-3}$ mol/l ($x=8$ ml); $\beta=4$;
   $[H_2O_2]=0,1$ mol/l ($m=1,25$ ml)*; $y=15,75$ ml;
   pH=7,09 sau 7,36

Pot fi alcătuite și multe alte variante în care concentrațiile de reactanți se schimbă în limitele:

$2,5\cdot 10^{-4}$ mol/l$<[Mn^{2+}]<1\cdot 10^{-3}$ mol/l; 0,05 mol/l$<[H_2O_2]<0,25$ mol/l; $2\leqslant\beta\leqslant 16$

La efectuarea lucrării concentrațiile de reactanți se indică de profesor.

II. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația catalizatorului, ordinul de reacție în raport cu concentrația catalizatorului. Prin modul descris în p. I se determină $V_m^{O_2}$, $v_t^{O_2}$ și $v_0^{O_2}$ pentru diferite concenetrații de catalizator:**

---

* Când concentrația inițială de H_2O_2 este de 2 mol/l.

** Se folosește unul din variantele propuse (indicat de profesor).

1. $10^4 \cdot [Mn^{2+}]$, mol/l: 10,0; 7,5; 5,0; 2,5;
   $\beta=4$; $[H_2O_2]=0,1$ mol/l; pH=7,09
2. $10^4 \cdot [Mn^{2+}]$, mol/l: 10,0; 7,5; 5,0; 2,5;
   $\beta=8$; $[H_2O_2]=0,15$ mol/l; pH=7,09
3. $10^4 \cdot [Mn^{2+}]$, mol/l: 10,0; 7,5; 5,0; 2,5;
   $\beta=8$; $[H_2O_2]=0,15$ mol/l; pH=7,09
4. $10^4 \cdot [Mn^{2+}]$, mol/l: 8,0; 6,0; 4,0; 2,0;
   $\beta=8$; $[H_2O_2]=0,20$ mol/l; pH=7,09
5. $10^4 \cdot [Mn^{2+}]$, mol/l; 8,0; 6,0; 4,0; 2,0;
   $\beta=8$; $[H_2O_2]=0,1$ mol/l; pH=7,36*

In baza datelor obținute se determină ordinul de reacție în raport cu concentrația catalizatorului (prin metoda grafică, utilizând dependența $\lg v_0^{O_2}=f(\lg[Mn^{2+}]_0)$, vezi fig. II.2, sau prin metoda de calcul a lui van't Hoff, folosind expresia (II.20)).

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (II.87), sub formă grafică: $V_m^{O_2}=f(t)$; $v_t^{O_2}=f(t)$; $v_0^{O_2}=f([Mn^{2+}]_0)$; $\lg v_0^{O_2}=f(\lg[Mn^{2+}]_0)$, și se introduc în tabelul II.86.

III. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația α, α'-dipiridilului (sau de $\beta=[dipy]_0/[Mn^{2+}]_0$). Prin modul descris în p. I se determină $V_m^{O_2}=f(t)$, $v_t^{O_2}=f(t)$ și $v_0^{O_2}$ pentru valorile $\beta=$ $=2,0$; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 16,0, când concentrațiile de reactanți sunt constante, egale cu cele indicate în una din următoarele variante:

Varianta	$10^4 \cdot [Mn^{2+}]$, mol/l	$[H_2O_2]$, mol/l	pH
1	4	0,10	7,09
2	4	0,15	7,09
3	4	0,20	7,09
4	5	0,10	7,09
5	5	0,15	7,09
6	5	0,20	7,09
7	6	0,10	7,09
8	6	0,15	7,09
9	6	0,20	7,09
10—18	Concentrațiile corespunzătoare variantelor 1—9		7,36

Datele obținute și calculate se prezintă sub formă de tabel (II.87), sub formă grafică: $V_m^{O_2}=f(t)$; $v_t^{O_2}=f(t)$; $v_0^{O_2}=f(\beta)$ și se introduc în tabelul (II.89).

IV. Calculul fracțiunii (α_m) de complecși $Mndipy^{2+}$ (α_1), $Mndipy_2^{2+}$ (α_2) și $Mndipy_3^{2+}$ (α_3) în funcție de β. Pentru calculul valorilor

* Pentru prepararea 1 l de soluție tampon de pH=7,36 se iau 11,16 g H_3BO_3 și 1,91 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$.

α_m se folosește metoda descrisă în lucrarea D.4 (vezi pag. 391).
In cazul cercetat:

$$\alpha_m = \frac{[Mndipy_m^{2+}]}{[Mn^{2+}]_0} = \frac{K_m[L]^m}{1+K_m[L]^m} \quad (II.358)$$

([L] este concentrația dipy de echilibru, $m=3$);

$$\bar{n} = \frac{[L]_0 - [L]}{[Mn^{2+}]_0} = \frac{K_1[L]+2K_1K_2[L]^2+3K_1K_2K_3[L]^3}{1+K_1[L]+K_1K_2[L]^2+K_1K_2K_3[L]^3} \quad (II.359)$$

($[L]_0$ este concentrația inițială de dipy: $K_1=350$; $K_2=80$; $K_3=28$).

Se calculează valorile [L] și α_m (α_1, α_2, α_3), când $\beta=2,0$; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0 și 16,0, iar $[Mn^{2+}]_0=5\cdot10^{-4}$ mol/l sau $1\cdot10^{-3}$ mol/l.

Rezultatele obținute se prezintă în tabelul II.90. Aceste date se compară (sub forma grafică) cu valorile $v_0^{O_2}$ penetru același β și se conchide asupra compoziției catalizatorului în sistemul Mn(II)—α, α′-dipiridil—H_2O_2.

Evaluarea erorii de măsurare se determină ca în lucrarea D.1:

$$\frac{\Delta K_m}{K_m} = \frac{\Delta t}{t} +$$

$$+ \frac{\Delta R\left(1/R_x^t - 1/R_x^0\right)}{\left(1/R_x^\infty - 1/R_x^0\right)\left(1/R_x^\infty - 1/R_x^t\right) 2{,}303 \lg\left\{\frac{\left(1/R_x^\infty - 1/R_x^0\right)}{\left(1/R_x^\infty - 1/R_x^t\right)}\right\}} \cdot \frac{1}{(R_x^\infty)^2} +$$

$$+ \frac{\Delta R}{\left(1/R_x^\infty - 1/R_x^0\right)\left(R_x^0\right)^2 2{,}303 \lg\left\{\frac{\left(1/R_x^\infty - 1/R_x^0\right)}{\left(1/R_x^\infty - 1/R_x^t\right)}\right\}} +$$

$$+ \frac{\Delta R}{\left(1/R_x^\infty - 1/R_x^t\right)\left(R_x^t\right)^2 2{,}303 \lg\left\{\frac{\left(1/R_x^\infty - 1/R_x^0\right)}{\left(1/R_x^\infty - 1/R_x^t\right)}\right\}}$$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.87. Viteza de reacție

... ml soluție de catalizator (concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l);
... ml soluție de H_2O_2 (concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l);
... ml soluție de H_2O_2;
$\beta=$ ...
pH= ...
$T=$ ... K.

t, s		
V^{O_2}, cm³	1	

	2	
	3	
$V_m^{O_2}$, cm^3		
$v_t^{O_2}$, mol/l·s		

Se trasează graficele: $V_m^{O_2} = f(t)$; $v_t^{O_2} = f(t)$.

Tabelul II.88. Ordinul de reacţie în raport cu $[Mn^{2+}]_0$ (concentraţia catalizatorului)

pH= . . .
β= . . .
$[H_2O_2]$ = . . . mol/l;
T= . . . K.

$[Mn^{2+}]_0$, mol/l		
lg $[Mn^{2+}]_0$		n_{graf}= . . .
$v_0^{O_2}$, mol/l·s		n_{calc}= . . .
lg $v_0^{O_2}$		

Se trasează graficele $v_0^{O_2} = f([Mn^{2+}]_0)$; lg $v_0^{O_2} = f(\lg[Mn^{2+}]_0)$.

Tabelul II.89. Viteza de reacţie la diferite valori β

$[Mn^{2+}]_0$= . . . mol/l;
$[H_2O_2]$= . . . mol/l;
pH= . . .
T= . . . K.

$\beta = \frac{[dipy]_0}{[Mn^{2+}]_0}$	
$v_0^{O_2}$, mol/l·s	

Se trasează graficul $v_0^{O_2} = f(\beta)$.

Tabelul II.90. Fracțiunea α_m a compușilor complecși la diferite valori β
$[Mn^{2+}]_0 = \ldots$ mol/l.

β	
α_1	
α_2	
α_3	

Se trasează graficul $\alpha_m = f(\beta)$.
Componența catalizatorului este de ...

Lucrarea 6

Descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen prin complecșii de nichel(II) cu monoetanolamină

Scopul lucrării: studierea proprietăților catalitice ale compușilor complecși de nichel cu monoetanolamină, cineticii reacției, stabilirea mecanismului procesului de descompunere catalitică a peroxidului în sistemul Ni^{2+}—MEA—H_2O_2.

Complecșii de nichel(II) cu monoetanolamină (MEA) sunt catalizatori efectivi ai procesului de descompunere a peroxidului de hidrogen în mediu bazic. Descompunerea H_2O_2 în sistemul Ni^{2+}—MEA—H_2O_2 decurge ca un proces cu mecanism ion-molecular (vezi schema (II—8)). În decursul reacției peroxidul de hidrogen se descompune cu eliminare de oxigen. Deci, la studierea cineticii acestui proces poate fi utilizată metoda volumetrică, descrisă în lucrarea D.1 (vezi pag. 361).

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație pentru studierea cineticii reacțiilor prin metoda volumetrică (figura II.41), cronometru, fotocolorimetru; soluții de: $Ni(NO_3)_2$ sau de altă sare de nichel(II) (0,1 mol/l); MEA (14 mol/l); H_2O_2 (8,0 mol/l) și soluție tampon (pH=9,6 sau 10,0)*.

* Pentru prepararea soluției tampon este nevoie de 1 l de soluție, care conține 19,069 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ — soluția A și 250 ml de soluție de NaOH (0,1 mol/l) — soluția B.

I. Determinarea vitezei de reacţie. In vasul de reacţie termostatat (figura II.41) se introduc succesiv cantităţile calculate de soluţie tampon (y, ml), monoetanolamină (z, ml) şi de sare de Ni^{2+} (x, ml). Apoi se pun în funcţiune termostatul (temperatura este indicată de profesor, $239 \leqslant T$, $K \leqslant 303$) şi agitatorul magnetic. Peste 8—10 min, necesare pentru termostatarea amestecului de reacţie, se adaugă volumul calculat soluţie de H_2O_2 (m, ml). Acest moment se consideră începutul reacţiei. Concomitent se pune în funcţiune cronometrul, repede se închide vasul de reacţie şi se încep măsurătorile volumului de gaz (oxigen) eliminat. Modul de lucru la folosirea metodei volumetrice este descris în lucrarea D.1 (vezi pag. 361). Se ţine cont de faptul că volumul total al amestecului de reacţie $V_r = 25$ cm³. Deci $x+y+z+m=25$ ml*. Măsurătorile volumului de gaz eliminat se efectuează la fiecare 30 s în decurs de 5 min. Fiecare experienţă se repetă de 3 ori. In baza datelor obţinute se calculează volumul mediu de gaz eliminat la fiecare interval de timp $V_m^{O_2}$. Aceste date se prezintă sub formă grafică: $V_m^{O_2} = f(t)$. Viteza de reacţie $v_t^{O_2}$ se determină prin expresia (II.339). Din graficul $v_t^{O_2} = f(t)$, prin extrapolarea dreptei obţinute la ordonată (tot aşa ca şi în lucrarea D. 1), se evaluează viteza iniţială de reacţie $v_0^{O_2}$ ($v_0^{O_2} = v_t^{O_2}$, când $t \to 0$).

Datele experimentale şi calculate se introduc în tabelul II.91.

Variantele posibile ale concentraţiei reactanţilor şi condiţiile de efectuare a studiului pot fi:

Varianta**	$[Ni(NO_3)_2]$, mol/l	[MEA], mol/l	$[H_2O_2]$, mol/l	pH***	T, K
1	$4 \cdot 10^{-3}$	0,9	1,0	9,6	293
2	$6 \cdot 10^{-3}$	0,9	1,0	9,6	293
3	$8 \cdot 10^{-3}$	0,9	1,0	9,6	293
4	$1 \cdot 10^{-2}$	0,9	1,0	9,6	293
5	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	0,9	1,0	9,6	293
6—10	Concentraţii corespunzătoare variantelor 1—5	0,9	1,5	9,6	293
11—15	—”—	0,9	1,5	10,0	293

* De exemplu, când concentraţia de reactanţi este egală cu cea indicată în varianta I, descrisă mai jos, în vasul de reacţie se introduc 19,26 ml de soluţie tampon ($y=19{,}26$ ml), 1,61 ml de MEA ($z=1{,}61$ ml), un ml de soluţie de $Ni(NO_3)_2$ ($x=1$ ml) şi 3,13 ml de H_2O_2 ($m=3{,}13$ ml).

** Varianta este indicată de profesor.

*** La prepararea a 100 ml soluţie tampon de pH=9,6 se utilizează 74,5 ml soluţie A şi 24,6 ml soluţie B, iar de pH=10,0 respectiv 59 ml soluţie A şi 41 ml soluţie B.

II. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația catalizatorului. Ordinul de reacție în raport cu $[Ni^{2+}]$. Prin modul descris în p. I se determină $V^{O_2}=f(t)$, $V_m^{O_2}=f(t)$, $v_t^{O_2}=f(t)$ și $v_0^{O_2}$ pentru patru concentrații diferite de Ni^{2+} (în limita de la $1\times\times10^{-3}$ mol/l până la $2\cdot10^{-2}$ mol/l, care se indică de profesor, când concentrația celorlalți reactanți este constantă: $[H_2O_2]=1$ mol/l (sau 1,5 mol/l; 2,0 mol/l; 2,5 mol/l, după indicația profesorului); [MEA] = 0,9 mol/l. Valoarea pH poate fi 9,6 (sau 9,8; 10,0, după indicația profesorului), iar temperatura 293 K (sau altă valoare în limita $293\leqslant T$, $K\leqslant303$, după indicația profesorului).

În baza datelor obținute prin metoda grafică, folosind dependența $\lg v_0^{O_2}=f(\lg[Ni^{2+}])$ (vezi figura II.2) sau prin metoda de calcul a lui van't Hoff (folosind expresia (II.20)), se determină ordinul de reacție în raport cu $[Ni^{2+}]$.

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (II.91), sub formă grafică: $V_m^{O_2}=f(t)$; $v_t^{O_2}=f(t)$; $v_0^{O_2}=f([Ni^{2+}])$, $\lg v_0^{O_2}=f(\lg[Ni^{2+}])$ și se introduc în tabelul II.92.

III. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația H_2O_2. Ordinul de reacție în raport cu $[H_2O_2]$. Prin modul descris în p. I se determină $V^{O_2}=f(t)$; $V_m^{O_2}=f(t)$; $v_t^{O_2}=f(t)$ și $v_0^{O_2}$ pentru 4—6 concentrații inițiale diferite de H_2O_2 (concentrațiile celorlalți reactanți se mențin aceleași la toate determinările). Pot fi utilizate concentrațiile de reactanți indicate în variantele 1—5 (p. I). Concentrațiile peroxidului de hidrogen pot fi următoarele: 1,0 mol/l; 1,5 mol/l; 2,0 mol/l; 2,5 mol/l; 3,0 mol/l (se indică de profesor).

În baza datelor obținute prin metoda grafică, folosind dependența $\lg v_0^{O_2}=f(\lg[H_2O_2])$ (vezi fig. II.2) sau prin metoda de calcul (folosind expresia (II.20)), se determină ordinul de reacție în raport cu $[H_2O_2]$.

Datele experimentale și calculate se prezintă sub formă de tabel (II.91), sub formă grafică: $V_m^{O_2}=f(t)$, $v_t^{O_2}=f(t)$; $v_0^{O_2}=f([H_2O_2])$; $\lg v_0^{O_2}=f(\lg[H_2O_2])$ și se introduc în tabelul II.93.

IV. Stabilirea mecanismului de reacție. A. Prin modul descris în p. I se determină V^{O_2} (și volumul mediu $V_m^{O_2}$) la anumite concentrații ale reactanților (se indică de profesor) în absența și prezența în mediul de reacție a inhibitorului paranitrozodimetilanilină (acceptor specific de radicali $\dot{O}H$). În acest caz paranitrozodimetilanilina (pndma) se introduce în mediul de reacție înainte de a adăuga H_2O_2. Volumul total de amestec de reacție rămâne același — 25 cm^3. Deci, când se adaugă pndma, în mediul de reacție se introduce un volum corespunzător mai mic de soluție tampon.

Se studiază influența pndma de trei concentrații diferite ([pndma]) în limitele $1\cdot10^{-4}$ mol/l$<$[pndma]$<5\cdot10^{-5}$ mol/l, (concentrațiile se indică de profesor) asupra procesului de eliminare de O_2 din sistemul cercetat. Datele obținute se introduc în tabelul II.94

și se prezintă sub formă grafică: $V_m^{O_2}=f(t)$. În baza acestor date se conchide dacă procesul, în sistemul cercetat, decurge ca o reacție în lanț liniar (vezi principiul metodei cu inhibitori, pag. 364).

B. Prin modul descris în p. I și IV. A are loc reacția de descompunere a peroxidului în prezența pndma ([pndma] $=1\cdot10^{-4}$ mol/l, sau altă concentrație în limitele: $1\cdot10^{-4}$ mol/l $\leqslant$ [pndma] $\leqslant 3\times\times10^{-4}$ mol/l). Concentrațiile de reactanți sunt indicate de profesor. În acest caz se aplică metoda spectrofotometrică, descrisă în lucrarea D.1 (vezi pag. 363). Probele se iau din mediul de reacție cu pipeta la fiecare 2 min (timp de 10 min), se introduc în cuva de 10 mm și se fac citirile la spectrofotometru ($\lambda=440$ nm). Datele obținute ($A=f(t)$) se introduc în tabelul II.95.

În baza datelor experimentale obținute în p. IV.A și IV.B, se conchide asupra formării în sistemul cercetat de radicali OH și asupra faptului ce mecanism (ion-molecular sau în lanț liniar) are loc în sistemul Ni^{2+}—MEA—H_2O_2.

V. Compararea ecuației cinetice a vitezei de reacție determinată experimental cu cea obținută în baza schemei (II.8).

Ecuația cinetică a vitezei de reacție determinată experimental, în formă simplificată, poate fi prezentată prin expresia

$$v_{0,\,\exp}^{O_2}=\varkappa\,[Ni\,(MEA)_x^{2+}]^{n_1}\cdot[H_2O_2]^{n_2} \qquad (II.360)$$

unde: $\varkappa$ — constanta de viteză efectivă: n_1 și n_2 — ordinele de reacție în raport cu $[Ni^{2+}]$ și $[H_2O_2]$ determinate experimental (vezi p. II și III).

Ecuația cinetică a vitezei de reacție poate fi obținută și în baza schemei (II.8). În acest caz se admite că una din etapele reacției este determinantă de viteză sau se presupune concentrația compusului intermediar $[NiMEA_x^{2+}\cdot H_2O_2]$ foarte mică, care în timpul reacției rămâne constantă (se poate folosi metoda concentrațiilor staționare).

Din compararea rezultatelor se conchide în ce măsură schema (II.8) corespunde datelor experimentale.

Evaluarea erorii de măsurare se determină similar cu lucrarea D. 1.

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.91. Viteza de reacție

... ml de soluție de $Ni\,(NO_3)_2$ (0,1 mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;

... ml de soluție de MEA (14 mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;

... ml de soluție de H_2O_2 (8 mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;

... ml de soluție A și ... ml de soluție B;

pH= ...

$T=$ ... K.

t, s	V^{O_2}, cm^3			$V_m^{O_2}$, cm^3	$v_t^{O_2}$, $\frac{mol}{l \cdot s}$	$v_0^{O_2}$, $\frac{mol}{l \cdot s}$
	1	2	3			

Se trasează graficele $V_m^{O_2} = f(t)$; $v_t^{O_2} = f(t)$.

Tabelul II.92. Ordinul de reacție în raport cu $[Ni^{2+}]$

$[Ni^{2+}]$, mol/l		pH= ...	n_{graf}= ...
lg $[Ni^{2+}]$		[MEA]= ...	
$v_0^{O_2}$, mol/l·s		$[H_2O_2]$= ...	n_{calc}= ...
lg $v_0^{O_2}$		$T=K$	

Se trasează graficele $v_0^{O_2}=f([Ni^{2+}])$; $\lg v_0^{O_2}=f(\lg[Ni^{2+}])$.

Tabelul II.93. Ordinul de reacție în raport cu $[H_2O_2]$

$[H_2O_2]_0$, mol/l		pH= ...	
lg $[H_2O_2]$		$[Ni^{2+}]$= ...	n_{graf}= ...
$v_0^{O_2}$, mol/l·s		[MEA]= ...	n_{calc}= ...
lg $v_0^{O_2}$		T= ... K	

Se trasează graficul $\lg v_0^{O_2}=f(\lg[H_2O_2])$.

Tabelul II.94 Influența pndma

... ml soluție de $Ni(NO_3)_2$ (0,1 mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;

... ml MEA (14 mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;

... ml H_2O_2 (8 mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;

... ml soluție A și ... ml soluție B (pH= ...);

... ml soluție pndma (mol/l), concentrația în mediul de reacție este de ... mol/l;

T= ...K.

t, s	V^{O_2}, cm³ (în absența pndma)			$V^{O_2}_m$, cm³	V^{O_2}, cm³ (în prezența pndma)			$V^{O_2}_m$, cm³
	1	2	3		1	2	3	

Se trasează graficul $V^{O_2}_m = f(t)$ — ambele curbe se prezintă în același grafic.

Tabelul II.95. Consumul pndma în timpul reacției (concentrațiile reactanților vezi în tabelul II.94)

t, s	
A	
[pndma], mol/l	

E. Cataliza eterogenă

Lucrarea 1

Descompunerea catalitică eterogenă a peroxidului de hidrogen

A. Descompunerea H_2O_2 pe negru de platină

Scopul lucrării: determinarea vitezei de reacție la descompunerea eterogenă a peroxidului de hidrogen; a constantei de viteză; stabilirea influenței otrăvurilor catalitice (I_2) la procesul de descompunere a H_2O_2 pe negru de platină și a energiei de activare aparentă.

O acțiune de accelerare a descompunerii H_2O_2 manifestă un șir de catalizatori solizi: sticla, multe metale, sărurile și oxizii metalelor, cărbunele ș. a. La desfășurarea reacției catalitice influențează starea suprafeței catalizatorului, pH-ul mediului de reacție, temperatura de reacție și otrăvurile catalitice (CS_2, C_2H_5OH, I_2, CO_2 ș. a.).

Negrul de platină (Pt depusă electrolitic pe o placă de platină) catalizează activ descompunerea H_2O_2. Mecanismul acestui proces nu e stabilit definitiv. După Viland, reacția decurge în 2 etape:

1) $HOOH \rightarrow O_2 + 2H$ (lent)
2) $HOOH + 2H \rightarrow 2H_2O$ (rapid) Schema (II.25)
$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$

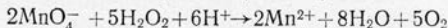
Viteza globală a reacției este determinată de prima etapă și de aceea reacția este de ordinul unu (se presupune că etapa adsorbția-desorbția decurge foarte repede și nu limitează procesul). Unul dintre produșii reacției este oxigenul molecular și deci studiul cinetic al descompunerii catalitice eterogene a peroxidului de hidrogen poate fi efectuat prin metoda volumetrică.

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație pentru studiul descompunerii peroxidului de hidrogen prin metoda volumetrică (figura II.41); placă de platină acoperită cu negru de platină; peroxid de hidrogen (15—30%); soluție de I_2 (0,1 mol/l).

I. Determinarea vitezei de reacție și a constantei de viteză. În lucrare se măsoară viteza de descompunere a H_2O_2 de o anumită concentrație în prezența negrului de Pt la temperatura indicată de profesor. Până la începutul lucrării, placa de platină se acoperă cu negru de Pt cu ajutorul electrolizei, folosind $HPtCl_4$. Catalizatorul se activează prin prelucrări anodică și catodică în soluție de H_2SO_4 cu concentrația de 0,25 mol/l (astfel se realzează îndepărtarea diferitelor otrăvuri).

Pentru pregătirea soluției cercetate de H_2O_2 se măsoară cu pipeta un volum dat (de la 5 până la 15 ml după indicația profesorului) de soluție inițială de H_2O_2 cu concentrația de 15—20% și se diluează într-un balon brun până la 50 ml. După o amestecare minuțioasă, se determină concenetrația H_2O_2 în această soluție în felul următor. Se iau 10 ml de soluție care se introduc într-un balon cotat de 100 cm³ și se adaugă apă bidistilată până la cotă. Apoi se iau câte 2 ml de această soluție și se introduc în trei baloane conice de 50 cm³, care conțin câte 5 ml de H_2SO_4 (1:1). Apoi fiecare probă se titrează cu soluție de $KMnO_4$ cu concentrația de 0,2 n până la apariția culorii violete, care nu dispare timp de 30 s. Calculul concentrației de H_2O_2—$C_{H_2O_2}$ (în moli) în soluția cercetată se efectuează astfel. După ecuația reacției:



$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5O_2$$

conchidem că unui mol de $KMnO_4$ îi revin 2,5 moli H_2O_2. Dacă la titrarea a 2 ml soluție de H_2O_2 se consumă V_{KMnO_4} ml de titrant cu concentrația de 0,2 n, atunci concentrația soluției (care a fost diluată de 10 ori) va fi:

$$n'_{H_2O_2} = \frac{V_{KMnO_4}}{V'_{H_2O_2}} \cdot n_{KMnO_4} = \frac{V_{KMnO_4}}{2} \cdot 0{,}2 = 0{,}1 \cdot V_{KMnO_4} \quad (II.361)$$

iar concentrația soluției inițiale ($[H_2O_2]$ în mediul de reacție):

$$n = 10 n'_{H_2O_2} = 10 \cdot 0{,}1\ V_{KMnO_4} = V_{KMnO_4}(n) \qquad (II.362)$$

sau

$$C_{H_2O_2} = \frac{n}{2} = V_{KMnO_4}/2 (mol/l) \qquad (II.363)$$

unde: $V'_{H_2O_2}$ — volumul soluției diluate de H_2O_2 folosită la titrare (2 ml); n_{KMnO_4} — concentrația soluției de $KMnO_4$ (0,2 n); V_{KMnO_4} — volumul de soluție de $KMnO_4$ (0,2 n) consumat la titrarea a 2 ml de H_2O_2. Cei 40 ml de soluție rămasă se introduc în vasul de reacție (figura II.41) și se pune în funcțiune agitatorul magnetic. După aceasta în vasul de reacție se introduce catalizatorul (placa de Pt acoperită cu negru de platină). Concomitent se pune în funcțiune cronometrul și se determină nivelul lichidului din biureta gradată 5 (se determină zero convențional). La fiecare 3—5 min se determină volumul gazului eliminat V'_t*. Inainte de fiecare măsurare se egalează nivelul lichidului din biuretă *5* și vasul de nivel *6*. Experiența se consideră terminată, când volumul gazului eliminat va fi mai mare decât jumătate din volumul care se poate elimina la descompunerea totală a H_2O_2 ($V_\infty^{O_2}$):

$$V_\infty^{O_2} = \frac{C_{H_2O_2}}{2} \cdot \frac{RT \cdot P_{atm}}{P_{atm} - P_{H_2O}} \cdot V_r, \qquad (II.364)$$

unde: $R = 0{,}082$ l·atm/grad·mol; V_r — volumul amestecului de reacție (40 ml), P_{atm} — presiunea atmosferică; P_{H_2O} — presiunea vaporilor de apă la temperatura experienței (se ia din tabel).

In baza rezultatelor obținute se trasează graficul $V_t^{O_2} = f(t)$, luând în considerație că

$$V_t^{O_2} = V'_t \frac{P_{atm} - P_{H_2O}}{P_{atm}} \qquad (II.365)$$

T, K	291	293	295
P_{H_2O}	2,06 kPa	2,38 kPa	2,64 kPa

Viteza de reacție se determină prin expresia (II.339).

Prin metoda grafică se determină timpul de înjumătățire τ (vezi lucrarea A.1) și se calculează constanta de viteză a reacției de descompunere a H_2O_2 prin ecuația:

$$k_m = \frac{2{,}303}{t} \lg \frac{V_\infty^{O_2}}{V_\infty^{O_2} - V_t^{O_2}} \qquad (II.366)$$

* Se folosește metoda volumetrică descrisă în lucrarea D.1 (vezi pag. 361).

Rezultatele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.96.

II. Determinarea domeniilor de difuzie și cinetic ale reacției. Prin modul descris în p. I se efectuează studiul fără a pune în funcțiune agitatorul magnetic și cu punere în funcțiune a agitatorului magnetic, stabilindu-se diferite viteze de rotație (în poziția 1, apoi 2, 3 și 4), se determină viteza de reacție. Rezultatele se introduc în tabelul II.96 și se prezintă grafic dependența valorii vitezei de reacție de numărul de rotații pe minut ale agitatorului magnetic: $r{:}v=f(r)$.

În baza rezultatelor obținute se stabilesc domeniile de difuzie și cinetic ale reacției.

Reacția (după indicația profesorului) poate fi executată și la diferite temperaturi (de la 293 K până la 308 K). În baza rezultatelor obținute se conchide despre modul de transferare a reacției din domeniul de difuzie în cel cinetic și invers.

III. Influența otrăvurilor (I_2) asupra reacției. Prin modul descris în p. I se determină dependență $V_t^{O_2}=f(t)$ și viteza de reacție în absența și prezența I_2 (1—5 ml soluție de I_2 cu concentrația de 0,1 mol/l se adaugă în mediul de reacție înainte de a introduce placa de Pt). Rezultatele obținute se compară, stabilind influența I_2 (care otrăvește catalizatorul) asupra reacției.

Rezultatele obținute se prezintă în mod grafic:

$$V_t^{O_2}=f(t)$$

IV. Determinarea energiei de activare aparentă E_{ap}. Prin modul descris în p. I se determină valorile constantelor de viteză la 2—3 temperaturi diferite (de la 293 K până la 308 K, care se indică de profesor). Energia de activare aparentă de reacție se calculează prin metoda grafică (vezi figura II.11) sau analitică (prin folosirea expresiei (II.81)).

Rezultatele obținute se introduc în tabelele II.96 și II.97.

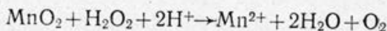
V. Evaluarea erorii de măsurare.

$$\frac{\Delta k}{k}=\frac{\Delta t}{t}+\frac{\Delta V_\infty^{O_2}}{V_\infty^{O_2}2{,}303\lg V_\infty^{O_2}}+\frac{2\Delta V^{O_2}}{(V_\infty^{O_2}-V_t^{O_2})\,2{,}303\;\lg\left(V_\infty^{O_2}-V_t^{O_2}\right)}\qquad(\text{II.367})$$

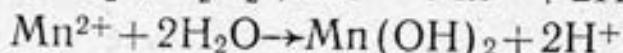
B. Descompunerea H_2O_2 cu oxidul de mangan(IV)

Scopul lucrării: determinarea vitezei de reacție, a constantei de viteză; dependența vitezei de reacție de concentrația catalizatorului și a energiei de activare aparentă de reacție.

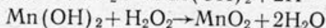
Oxidul de mangan(IV) este un catalizator eficient în reacția de descompunere a peroxidului de hidrogen. Unul dintre cele mai probabile mecanisme de descompunere catalitică a H_2O_2 prin folosirea catalizatorului MnO_2 poate fi redat schematic astfel:



$$MnO_2 + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O + O_2$$



$$Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow Mn(OH)_2 + 2H^+ \qquad \text{Schema (II.26)}$$



$$Mn(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

In acest proces ordinul de reacţie în raport cu $[H_2O_2]$ este unu, deci pentru determinarea constantei de viteză poate fi folosită expresia

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]} \qquad \text{(II.368)}$$

Deoarece unul din produşii de reacţie este oxigenul molecular, pentru studiul cinetic al reacţiei de descompunere catalitică eterogenă a peroxidului de hidrogen poate fi folosită metoda volumetrică (vezi lucrarea D.1). In acest caz:

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{V_\infty^{O_2}}{V_\infty^{O_2} - V_t^{O_2}} \qquad \text{(II.369)}$$

sau

$$k = \frac{2,303}{t - t'} \lg \frac{V_\infty^{O_2} - V'}{V_\infty^{O_2} - \Delta V} \qquad \text{(II.370)}$$

unde: $V_\infty^{O_2}$ şi $V_t^{O_2}$— volumul de oxigen, care se degajă din mediul de reacţie la sfârşitul reacţiei şi, respectiv, la timpul t; $\Delta V = V_t^{O_2} - V'$, unde V' este volumul de oxigen care se elimină din mediul de reacţie la timpul t' (când se stabileşte regimul staţionar al reacţiei $t' = 1-2$ min), iar $V_t^{O_2}$ se determină ca şi în lucrarea precedentă (A) vezi expresia (II.365).

Modul de lucru

Utilajul şi reactivii: instalaţie pentru studiul descompunerii peroxidului de hidrogen prin metoda volumetrică (figura II.41), MnO_2, H_2O_2 (3—4 mol/l, H_3BO_3 şi $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

I. Determinarea vitezei de reacţie şi a constantei de viteză. In vasul de reacţie *1* se introduc succesiv cantităţile calculate de soluţie tampon (pH=7,09 sau 7,36*) şi H_2O_2 (concentraţia H_2O_2 în mediul de reacţie trebuie să fie de 0,1—0,25 mol/l şi se indică de profesor). Volumul total de reacţie este de 25 cm³. De exemplu, când concentraţia iniţială a H_2O_2 este de 2,5 mol/l, iar în mediul de reacţie ea trebuie să fie de 0,1 mol/l, în vasul de reacţie se introduc 1 ml soluţie de H_2O_2 şi 24 ml de soluţie tampon. Apoi se pun în funcţiune termostatul (la care în prealabil s-a stabilit temperatura necesară de reacţie de la 293 K până la 308 K, indicată de profe-

---

* Cantitatea de H_3BO_3 şi $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ necesară pentru prepararea 1 l de soluţie tampon cu pH-ul 7,09 sau 7,36 este specificată în lucrarea D.4 (vezi pag. 392).

sor) și agitatorul magnetic. După 8—10 min (necesare pentru termostatarea amestecului de reacție) în mediul de reacție se introduce o cantitate anumită de MnO_2 (de la 0,0108 până la 0,0540 g, care se indică de profesor). Momentul introducerii oxidului de mangan(IV) se consideră începutul reacției, de aceea concomitent se conectează cronometrul și se închide vasul de reacție. Volumul de gaz eliminat se determină prin modul descris în lucrarea D. 1 (vezi pag. 361).

Măsurătorile se efectuează la fiecare 30 s. Experiența se întrerupe când în decursul a 5—10 min volumul de gaz eliminat nu se schimbă. La sfârșitul reacției se determină $V_\infty^{O_2}$. Valorile V'_t și $V_t^{O_2}$ se introduc în tabelul II.96 și se prezintă grafic dependența $V_t^{O_2}=f(t)$. In baza graficului se determină V' și t'.

Viteza de reacție se deduce prin expresia (II.339), iar constanta de viteză prin ecuația (II.369). Valoarea constantei medii de reacție k_m se compară cu valoarea k determinată prin metoda grafică:

$$\lg (V_\infty^{O_2}-\Delta V)=f(t-t')$$

(identic cu lucrarea A.1; vezi și figura II.2, pag. 230).

Datele obținute și calculate se introduc în tabelul II.96.

II. Determinarea dependenței vitezei de reacție de concentrația catalizatorului. Prin modul descris în p. I. B se determină viteza de reacție pentru câteva (2—3) concentrații ale catalizatorului MnO_2. Concentrațiile H_2O_2 și catalizatorului, temperatura de reacție și pH-ul soluției sunt indicate de profesor.

Datele obținute se introduc în tabelul II.96. Valorile vitezei de reacție pentru diferite concentrații ale catalizatorului se compară. Se trasează graficul dependenței vitezei de reacție de cantitatea de MnO_2 g, folosită la reacție.

III. Determinarea energiei de activare aparentă E_{ap}. Prin modul descris în p. I. B se evaluează valorile constantelor de viteză la 2—3 temperaturi diferite (de la 293 K până la 309 K, care se indică de profesor). Energia de activare aparentă de reacție se determină prin metoda grafică (vezi figura II.11) sau analitică (prin folosirea expresiei (II.81).

Datele obținute și calculate se introduc în tabelele II.96 și II.97.

IV. Evaluarea erorii de măsurare.

$$\frac{\Delta k_m}{k_m} = \text{(se determină utilizând expresia (II.367))}$$

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.96. Viteza de reacţie şi constanta de viteză

Volumul soluţiei ... ml;
$T=\ldots K$;
$P_{atm}=\ldots$ Pa;
$P_{H_2O}=\ldots$ Pa;
Datele titrării: la ... ml H_2O_2 s-au consumat:
1) ... ml 0,02 n $KMnO_4$;
2) ... ml —"—;
3) ... ml —"—;
Concentraţia H_2O_2 în soluţia cercetată $C_{H_2O_2}=\ldots$ mol/l;
Volumul O_2 degajat la descompunerea completă a H_2O_2 $V_\infty^O=\ldots$ cm³.

Nr. exp.	t, s	V'_t, cm³	$V_t^{O_2}$, cm³	$V_\infty^{O_2}-V_t^{O_2}$, cm³	V, mol/l·s	k, s^{-1}	k_m	$\frac{\Delta v}{v}$, %

Se trasează graficul $V_t^{O_2}=f(t)$; $t=f\,\lg\left(V_\infty^{O_2}-V_t^{O_2}\right)$.

Tabelul II.97. Energia de activare aparentă

T_1	$1/T_1$	k_1	$\lg k_1$	T_2	$1/T_2$	k_2	$\lg k_2$

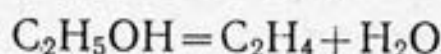
Se trasează graficul $\lg k=f(1/T)$.

Lucrarea 2

Deshidratarea catalitică a etanolului în torent

Scopul lucrării: determinarea gradului de transformare a etanolului în torent; a constantelor α şi β; a valorilor constantei de viteză; a energiei de activare aparentă.

La temperaturi de 623—673 K la suprafaţa catalizatorului (Al_2O_3) are loc deshidratarea etanolului:



$$C_2H_5OH=C_2H_4+H_2O$$

Această reacţie este o reacţie monomoleculară, decurgerea căreia în torent poate fi descrisă prin ecuaţia:

$$\bar{V}\ln(1/(1-y))=\alpha+\beta\bar{V}y \qquad \text{(II.371)}$$

unde: $\bar{V}$ — viteza de alimentare a etanolului în unitatea de timp şi unitatea de volum ale catalizatorului; y — gradul de transformare; α — constata care este proporţională cu suprafaţa totală a catalizatorului şi constanta de viteză a reacţiei superficiale; β — constanta care caracterizează coeficienţii de adsorbţie ai etanolului (α şi β

sunt caracteristicile cinetice ale reacţiei în condiţiile date, care depind numai de temperatură). Din (II.371) valorile α şi β se determină prin metoda grafică (vezi figura II.19).

Cantitatea de substanţă etanol $\nu_{C_2H_5OH}$, mol, care trece prin reactor, se calculează prin expresia:

$$\nu_{C_2H_5OH} = \frac{m}{M} = V\rho B/M \qquad (II.372)$$

unde: m — masa etanolului, g; M — masa molară a etanolului; V — volumul amestecului de etanol cu apă luat pentru reacţie, ml; ρ — densitatea amestecului, g/cm³; B — concentraţia procentuală a etanolului împărţită la 100.

Gradul de transformare a etanolului se determină prin ecuaţia

$$y = \nu_{C_2H_4}/\nu_{C_2H_5OH} \qquad (II.373)$$

Valoarea $\nu_{C_2H_4}$ se calculează după volumul de gaz eliminat din mediul de reacţie V_{exp}, care în condiţii normale (V_0) se determină prin expresia

$$V_0 = \frac{(P_{atm} - P_{H_2O})V_{exp}\,273}{101{,}325\,(273 + T_{de\ cameră})} \qquad (II.374)$$

unde P_{H_2O} — presiunea vaporilor de apă în biureta de gaz la temperatura camerei (tabelul II.98).

Viteza de livrare a etanolului $\overline{V}$, mol/min, se determină la o unitate de volum de catalizator

$$\overline{V} = \nu_{C_2H_5OH} \cdot 1000/t \cdot V_c \qquad (II.375)$$

unde: t — timpul de decurgere a experienţei, min; V_c — volumul catalizatorului, cm³.

Modul de lucru

Utilajul şi reactivii: instalaţia pentru studierea cineticii reacţiilor de descompunere catalitică eterogenă în torent a substanţelor organice (figura II.47), două cronometre, pompă cu jet de apă, Al_2O_3 (catalizator), etanol.

Caracteristicile de funcţionare şi modul de lucru ale instalaţiei (figura II.47) sunt următoarele. In cuptorul cu forma de tub *1* este introdus reactorul de cuarţ *3*. Partea centrală a reactorului, care se umple cu umplutură de sticlă *2*, este unită cu balonul *13*. Menţinerea temperaturii constante în cuptorul electric se asigură cu ajutorul trnasformatorului automat sau al reostatului. Temperatura se măsoară după indicaţiile pirometrului *14*, unit cu termometrul cu cuplu termoelectric, care este introdus în buzunarul reactorului *15*. Până la stabilirea temperaturii constante (ea trebuie să devină constantă cu 20—30 min până la începutul experienţei), se controlează gradul de ermetizare a instalaţiei. Pentru

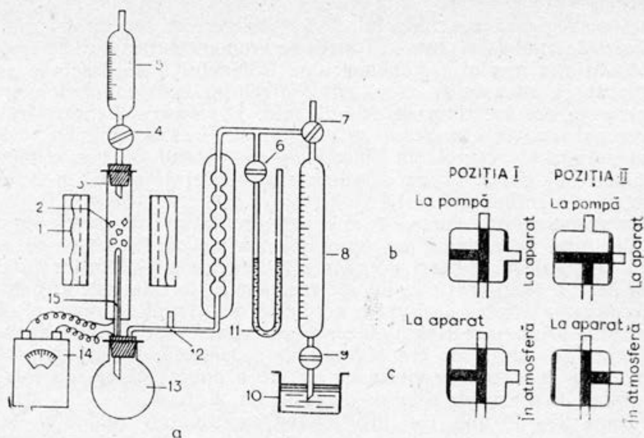


Fig. II.47. Schema instalației pentru studierea cineticii reacțiilor de descompunere catalitică eterogenă în torent a substanțelor organice

aceasta biureta Hempel (de gaz) *8* se umple complet cu apă cu ajutorul pompei cu jet de apă, cu care ea este unită prin robinetul cu trei căi *7*. În timpul când biureta se umple cu apă, robinetul *7* se pune în poziția I (figura II.47, *b*), apoi se deschide robinetul *9* și se introduce pompa cu jet de apă, care creează vacuum în biureta de gaz. Apa din vasul *10*, prin robinetul *9*, tinde să umple biureta de gaz, robinetul cu trei căi *7* se pune în poziția II (figura II.47, *b*), robinetele *4* și *6* sunt închise, iar robinetul cu trei căi *12* se pune în poziția I și din nou se deschide robinetul *9*.

Când instalația este ermetică, prin robinetul *9* se scurge o cantitate mică de apă, iar apoi scurgerea se întrerupe. În continuare biureta de gaz din nou se umple complet cu apă, robinetul *9* se închide, iar biureta *5* se umple cu soluția de etanol (robinetul cu trei căi *12* se pune în poziția II (figura II.47, *c*), după care se deschide robinetul *6*. În acest caz nivelurile monometrului se stabilesc în poziția zero, robinetul cu trei căi *7* se pune în poziția II (figura II.47, *b*), iar robinetul cu trei căi *12* în poziția I (figura II.47, *c*). După aceasta se poate începe introducerea soluției de etanol în reactor, datele inițiale înregistrându-se în prealabil în tabelul II.99.

Modul de lucru

Alimentarea cu soluție de etanol se efectuează prin învârtirea cu precauție a robinetului *4* al biuretei *5*. Stabilitatea presiunii atmosferice în instalație se controlează cu ajutorul manometrului

11 și se reglează cu robinetul *9*. La căderea în reactor a primei picături de etanol se pune în funcțiune cronometrul și se urmărește după variația nivelului manometrului. Robinetul *9* se deschide astfel încât să se asigure menținerea nivelului zero la manometru. Experiența are loc timp de 20—25 min. La fiecare 3 min, fără a întrerupe admisia etanolului în reactor, se fixează schimbul nivelului soluției de etanol (în biureta *5*) și volumul de gaz eliminat în biureta de gaz *8*. Viteza de admisie a soluției de etanol în timpul reacției se menține constantă.

Se recomandă a efectua 4—5 experiențe, în cadrul cărora raportul debitului de admisie de etanol se exprimă ca 1:2:3:4 și se asigură prin calculul vitezei de cădere în reactor a picăturilor în decurs de 1 s (se fixează la un alt cronometru folosit special pentru determinarea vitezei de livrare a soluției de etanol în reactor). De exemplu, prima experiență decurge cu viteza de admisie a unei picături de soluție de etanol timp de o secundă. In experiențele următoare se stabilește viteza de livrare a două picături de soluție de etanol de asemenea timp de o secundă ș. a. m. d..

După 25—30 min (la întreruperea experienței) robinetul *4* se închide, biureta de gaz din nou se umple cu apă și se începe următoarea experiență.

Rezultatele experimentale se introduc în tabelul II.99.

In baza datelor obținute se calculează gradul de transformare a etanolului y (II.373), V_0 (II.374), $\overline{V}$ (II.375). Datele obținute se introduc în tabelul II.100. In baza acestor date, prin metoda grafică, se determină valorile constantelor α și β.

Experiența poate fi efectuată la diferite temperaturi (menținând una și aceeași viteză de admisie în reactor a soluției de etanol) de la 623 K până la 673 K (după indicația profesorului). In baza acestor date se calculează constanta de viteză:

$$k = \frac{1}{t} \ln 1/(1-y) \qquad \text{(II.376)}$$

pentru fiecare temperatură (studiul se efectuează la 3—4 temperaturi diferite). Apoi se trasează graficul $\lg k = f(1/T)$, în baza căruia se determină energia de activare aparentă a reacției de dehidratare a etanolului (vezi figura II.11). Datele obținute se introduc în tabelele II.99, II.100 și II.101.

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.98. Presiunea vaporilor de apă P_{H_2O}

T, K	291	293	295	297	298	299	301	303
P, kPa	2,062	2,337	2,642	2,982	3,166	3,360	3,778	4,421

Tabelul II.99. Volumul de gaz degajat

t, min	Nivelul soluției de etanol în biureta 5, ml	Volumul de etanol consumat, ml	Volumul de gaz în biureta de gaz 8, cm^3	Creșterea volumului, cm^3	Indicațiile pirometrului

Tabelul II.100. Gradul de transformare, constantele α și β

$\nu_{C_2H_5OH}$	$\overline{V}$	$\nu_{C_2H_4}$	y	$\overline{V}y$	$\overline{V}\ln[1/(1-y)]$	$k=1/t(\ln 1/(1-y))$

Se trasează graficul $\overline{V}\ln 1/[(1-y)]=f(\overline{V}y)$.

Tabelul II.101. Energia de activare aparentă

T, K		$E_a^*=\dots$
$k=\frac{1}{t}(\ln 1/(1-y))$		

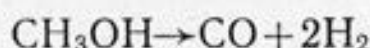
Se trasează graficul $\lg k=f(1/T)$.

Lucrarea 3

Descompunerea catalitică eterogenă a metanolului

Scopul lucrării: determinarea gradului de transformare a metanolului; a constantei de viteză; a constantelor α și β; a energiei de activare aparentă.

La temperatura de 523—673 K și presiunea de $1{,}013\cdot10^5$ Pa la suprafața catalizatorului $ZnO\cdot Cr_2O_3$ are loc descompunerea catalitică a metanolului:



$$CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2$$

Gradul de transformare al metanolului poate fi determinat prin expresia:

$$y=\nu_{CO}/\nu_{CH_3OH} \tag{II.376}$$

unde:

$$\nu_{CH_3OH}=\frac{m}{M} \qquad (II.377)$$

(m este masa metanolului în grame, M — masa molară a metanolului), iar pentru determinarea valorii ν_{CO}, volumul de gaz eliminat se împarte la trei (deoarece în urma reacției se formează 3 moli de gaz). Volumul de gaz eliminat din mediul de reacție V_{exp}, se aduce la condiții normale V_0 prin expresia (II.374).

Constanta de viteză se evaluează prin ecuația:

$$k=\frac{1}{t}\left(\ln(1/(1-y))\right) \qquad (II.378)$$

$\bar{V}$ se deduce din expresia:

$$\bar{V}=\nu_{CH_3OH}1000/t\cdot V_c \qquad (II.379)$$

unde: t — durata reacției, min; V_c — volumul catalizatorului, cm^3.

Constantele α și β se determină prin metoda grafică, prin folosirea ecuației (II.371).

Din graficul $\bar{V}\ln[1/(1-y)]=f(\bar{V}y)$ se obține $\beta=tg\,\varphi$, iar α este egală cu interceptul dreptei cu ordonata (când $\bar{V}y=0$), vezi figura II.19.

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalație pentru studiul cinetic al reacțiilor de descompunere catalitică eterogenă în torent a substanțelor organice (figura II.47), două cronometre, pompă cu jet de apă, $ZnO\cdot Cr_2O_3$ (catalizator), metanol. Schema instalației și cea de funcționare (figura II.47) sunt descrise în lucrarea E.2 (vezi pag. 414).

Admisia soluției de metanol se efectuează prin învârtirea cu precauție a robinetului *4* al biuretei *5*. Instalarea presiunii atmosferice se controlează cu ajutorul manometrului *11* și se reglează cu robinetul *9*. La căderea în reactor a primei picături de etanol se pune în funcțiune cronometrul și se urmărește variația nivelului în manometru. Robinetul *9* se deschide astfel încât cantitatea de apă care se scurge, să asigure menținerea nivelului zero la manometru. Studiul se efectuează în decurs de 20—25 min. La fiecare 3 min, fără a întrerupe alimentarea cu metanol în reactor, se notează schimbul nivelului soluției de metanol (în biureta *5*) și volumul de gaz eliminat în biureta de gaz *8*. Viteza de alimentare a soluției de metanol în decursul reacției se menține constantă. Se recomandă a efectua 4—5 determinări, astfel încât raportul vitezelor de alimentare a soluției de metanol să fie 1:2:3:4 și se asigură prin calculul vitezei de cădere în reactor a picăturilor timp de 1 s (se fixează la un alt cronometru folosit special pentru determinarea vitezei de alimentare a soluției în reactor). De exemplu, prima experiență decurge cu viteza de alimentare a unei picături soluție de metanol timp de o secundă. În experiența următoare se stabilește

viteza de alimentare a două picături soluție de metanol în decurs de o secundă ş. a. m. d.

După 25—30 min (la întreruperea experienţei), robinetul *4* se închide, biureta de gaz din nou se umple cu apă şi se începe următoarea experienţă.

Rezultatele experimentale se introduc în tabelul II.102. În baza datelor obţinute se calculează gradul de transformare a metanolului y (II.376), constanta de viteză k (II.378), V_0 (II.374) şi $\overline{V}$ (II.379). Datele obţinute se introduc în tabelul II.103. În baza acestor date, prin folosirea expresiei (II.371) şi prin metoda grafică, se determină constantele α şi β.

Pentru a determina energia de activare aparentă, experienţa se repetă la trei temperaturi diferite, indicate de profesor (cu menţinerea aceleiaşi viteze de alimentare în reactor a soluţiei de metanol). În baza acestor date se determină de fiecare dată constanta de viteză (prin expresia (II.378)), iar energia de activare aparentă se determină prin metoda grafică (din graficul care oglindeşte dependenţa $\lg k = f(1/T)$ (vezi figura II.11). Datele experimentale şi calculate se introduc în tabelele II.102, II.103 şi II.104.

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.102. Volumul de gaz eliminat

t, min	Nivelul soluţiei de metanol în biureta *5*, ml	Volumul de metanol consumat, ml	Volumul de gaz în biureta de gaz *8*, cm^3	Creşterea volumului, cm^3	Indicaţiile pirometrului

Tabelul II.103. Gradul de transformare, constantele α şi β

v_{CH_3OH}	$\overline{V}$	v_{CO}	y	$\overline{V}y$	$\overline{V}\ln[1/(1-y)]$	$k=\frac{1}{t}\ln[1/(1-y)]$

Se trasează graficul $\overline{V}\ln[1/(1-y)] = f(\overline{V}y)$.

Tabelul II.104. Energia de activare aparentă

T, K		$E_a^* = \ldots$
$k=\frac{1}{t}\ln[1/(1-y)]$		

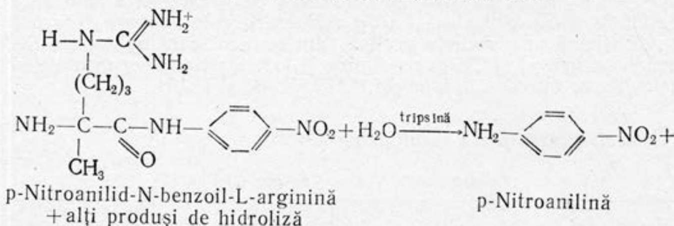
Se trasează graficul $\lg k = f(1/T)$.

Lucrarea 1

Cinetica şi mecanismul reacţiei de hidroliză catalitică a p-nitroanilid-N-benzoil-L-argininei cu tripsină

Scopul lucrării: determinarea vitezei de reacţie v_{max}; a constantei Michaelis K_m; a constantei de viteză k_2.

La hidroliza p-nitroanilid-N-benzoil-L-argininei în prezenţa tripsinei, unul din produşii de reacţie este p-nitroanilina:



p-Nitroanilid-N-benzoil-L-arginină + alţi produşi de hidroliză   p-Nitroanilină

Deoarece *p*-nitroanilina poate fi determinată prin metoda spectrofotometrică ($\lambda_{max}=410$ nm, $\varepsilon_{410}=0{,}88$ l/mol·cm), iar ceilalţi produşi sunt incolori (ca şi substanţele iniţiale), la studierea acestei reacţii se foloseşte metoda spectrofotometrică descrisă în lucrarea A.1 (vezi pag. 363).

Mecanismul schematic poate fi prezentat astfel:



$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} ES \qquad ES \xrightarrow{k_2} E + P$$

Schema (II.27)

unde E — enzima (tripsina); S — substratul (*p*-nitroanilid-N-benzoil-L-arginina).

Viteza de reacţie, conform schemei admise, este exprimată prin relaţia:

$$v = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_m + [S]} \qquad \text{(II.380)}$$

unde $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$ este constanta lui Michaelis.

Când $[S] \gg K_m$:

---

* In acest capitol sunt prezentate şi alte tipuri de reacţii.

$$v = v_{max} = k_2[E]_0 \quad (II.381)$$

Deci, determinând experimental valoarea v_{max}, din (II.381) se calculează

$$k_2 = \frac{v_{max}}{[E]_0} \quad (II.382)$$

Valoarea K_m se determină prin metoda grafică, folosind ecuaţia liniarizată:

$$1/v_0 = 1/v_{max} + K_m/v_{max}[S]_0 \quad (II.383)$$

Trasând graficul $1/v_0 = f(1/[S]_0)$, se determină $1/v_{max}$ şi K_m (v_0 este viteza iniţială a procesului; se determină din graficul $v_t = f(t)$; la extrapolarea dreptei obţinute pentru $t=0$ se obţine valoarea v_0), vezi figura II.48.

Modul de lucru

Utilajul şi reactivii: instalaţie pentru studiul cinetic al reacţiilor chimice (figura II.41), colorimetru (CFC-2), pH-metru, cronometru, soluţie de p-nitroanilid-N-benzoil-L-arginină (1×10^{-3} mol/l) tripsină (0,5 mg), soluţii de HCl cu concentraţiile de 0,01 mol/l şi 0,001 mol/l, soluţie tampon (pH=8,2).

Modul de preparare a soluţiei de enzimă. 0,5 mg de tripsină se dizolvă în 4,5 ml soluţie de HCl cu concentraţia de 0,001 mol/l ($[E]_0 = 2{,}4 \cdot 10^{-6}$ mol/l). Soluţia obţinută se păstrează în frigider.

Modul de preparare a soluţiei de substrat. 43,5 mg de p-nitroanilid-N-benzoil-L-arginină (NABA) se dizolvă în 1 ml de dimetilsulfoxid, apoi se adaugă prin agitare şi încălzire pe baia de apă (T=303—313 K) 99 ml de soluţie tampon (pH=8,2). Soluţia se pre-

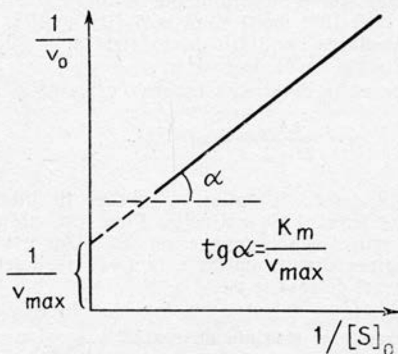


Fig. II.48. Dependenţa $1/v_0 = f(1/[S]_0)$ pentru reacţiile catalitice enzimatice

pară înainte de a începe experiența. Soluția de NABA se păstrează numai 24 ore la temperatura de 303—313 K (la răcire NABA se sedimentează). Soluția obținută conține $1\cdot10^{-3}$ mol/l de substrat.

Modul de preparare a soluției tampon. 0,05 mol/l de tris-oximetilamino-metan și 0,02 mol/l de $CaCl_2$ se dizolvă în apă bidistilată și pH-ul soluției obținute se aduce până la 8,2 cu ajutorul soluției de HCl de concentrație de 0,1 mol/l (pentru prepararea a 250 ml de soluție tampon sunt necesare 1,512 g de tris-oximetilamino-metan și 0,555 g de $CaCl_2$).

I. Determinarea vitezei de reacție. În vasul de reacție se introduc succesiv 3,1 ml de substrat, 26,9 ml de soluție tampon. Apoi se pune în funcțiune termostatul (temperatura de la 298 până la 308 K se indică de profesor). După 7—10 min (necesare pentru termostatarea amestecului de reacție), în mediul de reacție se introduce 1 ml soluție de tripsină ($[E]_0=2{,}4\cdot10^{-6}$ mol/l). Momentul introducerii tripsinei se consideră începutul reacției, deci, concomitent se pune în funcțiune cronometrul. În timpul reacției (la fiecare 2 min) din mediul de reacție, cu pipeta, se iau probe, care se introduc în cuva de 0,5 cm^3 și imediat se determină densitatea optică a soluției. (Modul de lucru la fotocolorimetru vezi în pag. 280.) După stabilirea densității optice, amestecul de reacție din cuvă se toarnă înapoi în vasul de reacție. La determinarea densității optice a amestecului de reacție în calitate de soluție etalon se folosesc același amestec de substrat (3,1 ml), soluția tampon (26,9 ml) și 1 ml de HCl cu concentrația de 0,001 mol/l (deci, în loc de tripsină, în soluția etalon se introduce același volum de soluție de HCl).

Reacția se întrerupe peste 10—12 min. Rezultatele experimentale ($A=f(t)$) se prezintă sub formă grafică și se introduc în tabelul II.105. În cazul cercetat [S] în mediul de reacție este de $1\times\times10^{-4}$ mol/l. La indicația profesorului pot fi luate alte concentrații de substrat (de la $2\cdot10^{-4}$ mol/l până la $6\cdot10^{-4}$ mol/l). În aceste cazuri se face recalcularea cantității de substrat și a soluției tampon, care se introduc în vasul de reacție.

Viteza de reacție v_t se determină în baza expresiei:

$$v_t=\frac{\Delta A_{410}}{\Delta t\cdot\varepsilon_{410}\cdot l}\ (\text{mol/l}\cdot\text{s}) \qquad (II.384)$$

unde: ΔA — variația densității optice a soluției în intervalul de timp t(s); ε_{410} — coeficientul de extincție, l/mol·cm, al p-nitroanilinei la $\lambda_{max}=410$ nm; l — grosimea cuvei, cm. Din graficul $v_t=$ $=f(t)$, prin prelungirea dreptei opținute la $t=0$, se determină valoarea inițială a vitezei de reacție v_0.

Datele experimentale și calculate se introduc în tabelul II.105.

II. Determinarea vitezei maxime de reacție v_{max} și a constantelor K_m, k_2. Prin modul descris în p. I se determină valorile v_0 pentru diferite concentrații inițiale de substrat: $1\cdot10^{-4}$ mol/l

(3,1 ml)*, $2\cdot10^{-4}$ mol/l (6,2 ml), $3\cdot10^{-4}$ mol/l (9,1 ml), $4\cdot10^{-4}$ mol/l (12,4 ml), $5\cdot10^{-4}$ mol/l (15,5 ml), $6\cdot10^{-4}$ mol/l (18,6 ml) $7\times\times10^{-4}$ mol/l (21,7 ml), $8\cdot10^{-4}$ mol/l (24,8 ml).

Concentrația enzimei în toate experiențele este aceeași: $7{,}7\times\times10^{-8}$ mol/l (1 ml). Datele experimentale obținute se introduc în tabelele II.105 și II.106. Se prezintă graficele $v_0=f([S]_0)$ și $1/v_0=f(1/[S]_0)$, în baza cărora se determină v_{max} și K_m (vezi figura II.48), iar k_2 se calculează cu expresia (II.382).

Datele calculate se introduc în tabelul II.106.

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.105. Viteza de reacție

... ml de S de concentrație inițială de ... mol/l;
... ml de E de concentrație inițială de ... mol/l;
... ml de soluție tampon;
$T=$ ... K;
$l=$ ... cm.

t, s	A	$\Delta A/\Delta t$	$v_t=\dfrac{\Delta A}{\Delta t\cdot\varepsilon\cdot l}$, mol/l·s	v_0, $\dfrac{\text{mol}}{\text{l}\cdot\text{s}}$

Tabelul II.106. Viteza maximă de reacție

$[S]_0$, mol/l		$v_{max}=$ ...
$1/[S]_0$		$K_m=$ ...
v_0, mol/l·s		$k_2=$ ...
$1/v_0$		

* In paranteze sunt indicate volumele de substrat, care se introduc în mediul de reacție pentru a obține concentrația corespunzătoare de substrat. Volumul total de reacție rămâne neschimbat și este egal cu 31 ml (se micșorează corespunzător volumul de soluție tampon care se adaugă în mediul de reacție).

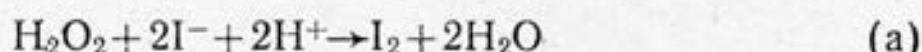
Lucrarea 2

Reacţii oscilante

Reacţia ionilor de iod cu peroxidul de hidrogen*

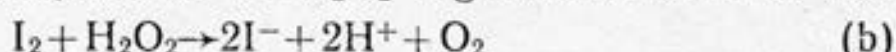
Scopul lucrării: stabilirea frecvenţei de oscilaţie; a constantei de viteză a reacţiei; a ordinului de reacţie în raport cu concentraţia ionilor de iod şi energiei de activare.

La interacţiunea ionilor de iod cu peroxidul de hidrogen în soluţii acide apoase se obţine I_2:



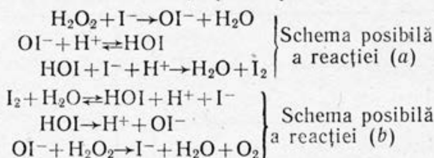
$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O \qquad (a)$$

Iodul molecular reacţionează cu H_2O_2 regenerând ionii de iod:



$$I_2 + H_2O_2 \rightarrow 2I^- + 2H^+ + O_2 \qquad (b)$$

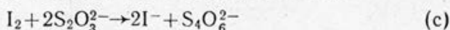
Deci, în decursul reacţiei concentraţiile ionilor de iod şi iod liber oscilează, ($[I^-]$ se micşorează, iar $[I_2]$ se măreşte în decursul reacţiei (a) şi, respectiv, se regenerează sau se consumă în reacţia (b). Astfel de procese decurg după schema reacţiilor de compensare. De menţionat că reacţiile (*a*) şi (*b*) decurg după un mecanism mai complicat, care nu este stabilit definitiv. Una din schemele posibile ale acestor reacţii pot fi prezentate sub forma:



$$\left.\begin{array}{l} H_2O_2 + I^- \rightarrow OI^- + H_2O \\ OI^- + H^+ \rightleftharpoons HOI \\ HOI + I^- + H^+ \rightarrow H_2O + I_2 \end{array}\right\} \text{Schema posibilă a reacţiei } (a)$$

$$\left.\begin{array}{l} I_2 + H_2O \rightleftharpoons HOI + H^+ + I^- \\ HOI \rightarrow H^+ + OI^- \\ OI^- + H_2O_2 \rightarrow I^- + H_2O + O_2 \end{array}\right\} \text{Schema posibilă a reacţiei } (b)$$

Cinetica reacţiei poate fi studiată prin titrarea iodului liber format în timpul reacţiei (fără a lua probe din mediul de reacţie) cu tiosulfatul de sodiu. Titrantul se consumă prin reacţia:



$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (c)$$

In prezenţa amidonului în momentul atingerii punctului echivalent apare culoarea albastră ca rezultat al formării compusului iodului liber cu amidonul. Intrucât culoarea albastră apare brusc peste un interval strict determinat, astfel de reacţii sunt considerate ca «ceasornice chimice».

---

* Această reacţie decurge după schema reacţiilor de compensare, iar în prezenţa ionilor de $S_2O_3^{2-}$ poate fi considerată ca o reacţie care modelează reacţiile oscilante (astfel de reacţii sunt numite «ceasornice chimice»).

La adăugarea tiosulfatului de sodiu, în sistem nu are loc reacția (*b*), deoarece I_2 reacționează cu $S_2O_3^{2-}$ și se produce regenerarea ionilor de I^- conform reacției (*c*).

Viteza de reacție se exprimă prin ecuația:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt}=k'\cdot[H_2O_2][I^-]^n \tag{II.385}$$

unde: k' — constanta de viteză; n — ordinul parțial de reacție în raport cu $[I^-]$.

Deoarece în timpul reacției $[I^-]$ = const, se poate scrie:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt}=k[H_2O_2] \tag{II.386}$$

unde

$$k=k'\cdot[I^-]^n \tag{II.387}$$

Deci reacția studiată poate fi considerată pseudomonomoleculară (reacție de ordinul unu). Constanta de viteză poate fi calculată prin expresia:

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]} \tag{II.388}$$

(unde $[H_2O_2]_0$ și $[H_2O_2]$ sunt concentrațiile inițiale și, respectiv, la timpul t ale peroxidului de hidrogen), sau:

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{V_\infty}{V_\infty-V} \tag{II.389}$$

unde V_∞ și V sunt volumele de $Na_2S_2O_3$ consumate la titrarea iodului la sfârșitul reacției și, respectiv, la timpul t.

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: vas de reacție termostatat (figura II.41), cronometru, agitator magnetic, biuretă gradată cu robinet, NaI (0,025 mol/l), H_2SO_4 (1 mol/l), H_2O_2 (0,05 mol/l), $Na_2S_2O_3$ (0,01 mol/l), soluție de amidon (1%) proaspăt preparată, $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (1 mol/l).

I. Determinarea frecvenței de oscilație și a constantei de viteză. În vasul de reacție se introduc succesiv 20 ml soluție de NaI (0,025 mol/l) și 1 ml de acid sulfuric (1 mol/l). Apoi se pun în funcțiune agitatorul magnetic și termostatul (temperatura de la 293 K până la 308 K este indicată de profesor). În continuare deasupra vasului de reacție se fixează biureta cu soluție de $Na_2S_2O_3$ cu concentrația de 0,01 mol/l). Apoi se introduce în mediul de reacție (cu ajutorul biuretei gradate cu robinet) 1 ml de titrant. În amestecul de reacție se mai adaugă 0,2 ml soluție de amidon (de 1%). După 7—10 min necesare pentru termostatarea soluției, în vasul de reacție se introduc 4 ml soluție de peroxid de hidrogen cu concentrația de 0,05 mol/l, termostatată în prealabil la tempe-

ratura de reacţie. Momentul introducerii peroxidului de hidrogen se consideră începutul reacţiei (se pune în funcţiune cronometrul). Mersul reacţiei se urmăreşte vizual. La apariţia culorii albastre a soluţiei, se fixează timpul şi concomitent se adaugă (cu ajutorul biuretei gradate fixate deasupra vasului de reacţie) 1 ml de $Na_2S_2O_3$ (0,01 mol/l). Din nou se notează timpul de apariţie a culorii albastre şi în acest moment se adaugă iarăşi 1 ml de $Na_2S_2O_3$. Se procedează astfel de 6—8 ori fără a opri cronometrul. Cu foarte mare precauţie se adaugă de fiecare dată 1 ml de $Na_2S_2O_3$ (se asigură adăugarea 1 ml de tiosulfat de sodiu cu mare precizie). Se cere mare atenţie şi la stabilirea cu precizie a momentului apariţiei culorii albastre (culoarea apare brusc), cât şi respectarea aceluiaşi mod de introducere a porţiunilor de titrant în mediul de reacţie.

In baza datelor experimentale obţinute, se determină frecvenţa medie de oscilaţie (pentru concentraţia de $Na_2S_2O_3$ folosită ca titrant), cât şi valorile V (volumului de soluţie de tiosulfat consumat la titrarea iodului la timpul t).

Pentru determinarea valorii V_∞ (volumului total de soluţie de tiosulfat, consumat la titrare), ţinând cont de faptul că reacţia la temperatura camerei decurge timp indelungat, în mediul de reacţie se introduc 5 picături de catalizator (soluţie de molibdat de amoniu de concentraţie de 1 mol/l). Volumul de soluţie de $Na_2S_2O_3$ (0,01 mol/l), consumat la titrarea iodului care se obţine, este V_∞. Valoarea constantei de viteză se determină cu expresia (II.389) sau în baza graficului $\ln(V_\infty - V) = f(t)$ (vezi figura II.5).

Datele obţinute se introduc în tabelul II.107.

II. Determinarea ordinului de reacţie în raport cu concentraţia iodului. Prin modul descris în p. I se determină valorile constantelor de viteză pentru două concentraţii iniţiale diferite de I^- (NaI). De exemplu, se ia concentraţia iodului (NaI) de 2 ori mai mică decât cea folosită în p. I (volumul amestecului de reacţie trebuie să fie acelaşi, din care motiv în vasul de reacţie se adaugă 10 ml de apă bidistilată după introducerea a 10 ml soluţie de NaI). Temperatura şi concentraţiile celorlalţi reactanţi se menţin constante ca şi în p. I. Din ecuaţia (II.387) pentru ordinul de reacţie se obţine expresia:

$$n = \lg(k_2/k_1)/\lg([I^-]_2/[I^-]_1) \qquad (II.390)$$

unde indicii 1 şi 2 se referă la două valori experimentale.

In baza expresiei (II.387), folosind valoarea obţinută a ordinului de reacţie, se poate calcula şi constanta k'.

Datele experimentale şi calculate se introduc în tabelele II.107 şi II.108.

III. Determinarea energiei de activare. Prin modul descris în p. I şi p. II se determină valorile constantelor k şi k' la două sau trei temperaturi diferite (de la 298 K până la 313 K, care sunt indicate de profesor). Energia de activare se calculează prin expresia

(II.81) sau se determină prin metoda grafică (vezi figura II.11).

Datele experimentale şi calculate se introduc în tabelele II.107 şi II.109.

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.107. Constanta de viteză

... ml de soluţie de NaI;
... ml de soluţie de H_2O_2;
$T=\ldots$ K.
Volumul total de $Na_2S_2O_3$ consumat la titrare $V_\infty = \ldots$ ml.

Nr.	Volumul de soluţie de $Na_2S_2O_3$ (0,01 mol/l), ml	Timpul t de la începutul reacţiei până la apariţia culorii, s	$V_\infty - V$	$\ln V_\infty - V$	$k = 1/t \ \ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V}$	k_m	$\frac{\Delta k_m}{k_m}$

k calculat prin metoda grafică=...
Frecvenţa de oscilaţie =...
Se trasează graficul $\lg (V_\infty - V) = f(t)$.

Tabelul II.108. Ordinul de reacţie

$T=\ldots$ K.

$[I^-]_1$, mol/l	
k_1	
$[I^-]_2$, mol/l	
k_2	

$n = \lg(k_1/k_2)/\lg \ ([I^-]_2/[I^-]_1)$;
$k' = \ldots$

Tabelul II.109. Energia de activare

T_1, K	k_1	$\lg k_1$	T_2, K	k_2	$\lg k_2$	$E_{a\,calc}$	$E_{a\,graf}$

După efectuarea determinărilor la trei temperaturi, se trasează graficul $\lg k = f(1/T)$ din panta dreptei se evaluează E_a.

Lucrarea 3

Dizolvarea marmurii în acid clorhidric

Scopul lucrării: determinarea vitezei de reacție, a constantei efective de viteză; a energiei de activare, a coeficientului de temperatură; a regimului cinetic sau difuzional de decurgere a reacției.

Reacțiile eterogene decurg la interfețe. Reacția eterogenă, care are loc cu participarea unui reactant solid și a unui lichid, include următoarele procese succesive:

— difuzia reactantului din faza lichidă către suprafața fazei solide;

— adsorbția reactantului lichid pe suprafața celui solid;

— reacția superficială propriu-zisă;

— desorbția produșilor de reacție;

— difuzia produșilor de reacție în interiorul fazei lichide.

Oricare din stadiile sus-numite pot determina viteza de reacție. Când reacția chimică propriu-zisă se desfășoară cu o viteză suficient de mare, procesul catalitic global poate fi limitat de fenomenul de difuzie. In caz contrar (când viteza reacției superficiale este comparativ mică), ecuația cinetică a procesului (legea vitezei) oglindește regularitățile de desfășurare a reacției chimice propriu-zise. Când viteza de reacție este limitată de difuziunea reactantului (reactanților) lichid spre suprafața celui solid, se consideră că reacția are loc în domeniul de difuzie. In acest caz cinetica procesului este determinată de legile difuziei. Când viteza de reacție globală este determinată de viteza reacției propriu-zise, se consideră că reacția decurge în domeniul cinetic.

Atunci când cinetica procesului este determinată de legile difuziei, ecuația vitezei de difuziune poate fi obținută pornind de la prima lege a lui Fick:

$$\frac{dn}{dt} = -D\sigma \frac{dx}{dl} \qquad (II.391)$$

unde: dn/dt — cantitatea de substanță care difuzează în unitatea de timp prin suprafața fixă σ în direcția creșterii valorii x; D — coeficientul de difuzie; dx/dl — gradientul de concentrație.

Notând prin C_s și C_v concentrațiile superficiale și în volum ale reactantului din faza lichidă, pentru dx/dl (în cazul de staționaritate a șuvoiului de difuzie) se poate scrie:

$$-\frac{dx}{dl} = \frac{C_s - C_v}{\delta} \qquad (II.392)$$

unde δ este grosimea stratului aderent prin care are loc difuzia (deși grosimea acestuia depinde de mărimea vitezei de agitare a amestecului, el, de regulă, cauzează decurgerea procesului în domeniul de difuzie).

Introducând expresia (II.392) în (II.391), pentru viteza de difuzie se obține:

$$v_d = -\frac{dn}{dt} = \frac{D\sigma}{\delta}(C_v - C_s) \quad (II.393)$$

sau

$$v_d = \sigma\beta(C_v - C_s) \quad (II.394)$$

unde $\beta = \frac{D}{\delta}$ poartă numele de coeficient de transfer de masă sau constantă specifică de difuzie.

Atunci când reacția propriu-zisă este rapidă (anume astfel decurge reacția de dizolvare a marmurii) și viteza de amestecare a soluției este comparativ mică, se poate admite că la suprafața reactantului solid (marmurii) concentrația reactantului lichid (acidului clorhidric) este nulă, $C_s = 0$. Deci ecuația (II.393) poate fi reprezentată sub forma:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{D\sigma}{\delta} C_v \quad (II.395)$$

sau:

$$-\frac{dn}{dt} = \sigma\beta C_v \quad (II.396)$$

Variația concentrației substanței lichide (acidului) în volumul V este determinată de cantitatea de substanță lichidă (acid) difuzată dn prin relația:

$$\frac{dn}{dt} = -V\frac{dC}{dt} \quad (II.397)$$

de unde pentru viteza de reacție se obține expresia*:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{\sigma\beta}{V} C_v \quad (II.399)$$

sau:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k}{V} C_v \quad (II.400)$$

unde $k = \sigma\beta = \frac{\sigma D}{\delta}$.

---

* Viteza medie de reacție $\overline{V}$ poate fi calculată utilizând expresia:

$$\overline{V} = -\frac{1}{S}\frac{dC}{dt} = -\frac{1}{S}\frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \quad (II.398)$$

unde C_2 și C_1 — concentrațiile reactantului lichid (acidului) respectiv la timpurile t_2 și t_1; S — suprafața reactantului solid (marmurii). Pentru cazul examinat, când corpul solid reprezintă un cilindru $S = 2\pi rl$, unde r este raza, cm, iar l — lungimea cilindrului, cm, de marmură (vezi fig. II.49).

Prin integrarea ecuației (II.400) între limitele $t=0$, t și C_0, C pentru k, se obține:

$$k=\frac{2,303\,V}{t}\lg\frac{C_0}{C} \tag{II.401}$$

unde C_0 și C reprezintă concentrația reactantului lichid (acidului) la începutul reacției ($t=0$) și la timpul t.

Prin integrarea ecuației (II.400) între limitele t_1, t_2 și C_1, C_2 pentru k', se obține:

$$k'=\frac{2,303\cdot V}{t_1-t_2}\lg\frac{C_1}{C_2} \tag{II.402}$$

unde C_1 și C_2 sunt concentrațiile reactantului lichid (acidului) în intervalul de timp t_1 și t_2.

Prin determinarea valorilor constantelor de viteză la diferite temperaturi poate fi calculat coeficientul de temperatură:

$$\frac{k_{T+10}}{k_T}=j \tag{II.403}$$

De menționat că pentru o reacție care decurge în domeniul de difuzie în mediu lichid $j\approx 1,2$, având o valoare cu mult mai mică decât coeficientul de temperatură al reacției, viteza căreia este determinată de reacția propriu-zisă ($j=2$—4). În baza valorilor constantelor de viteză la diferite temperaturi poate fi calculată energia de activare a reacției conform relației (II.81) sau utilizând reprezentarea grafică a ecuației (II.79) (trasând graficul $\lg k=f(1/T)$, E_a se calculează din valoarea coeficientului unghiular al dreptei:

$$\operatorname{tg}\alpha=-\frac{E_a}{2,303\,R}$$

Ca indiciu că reacția se desfășoară în domeniul de difuzie poate fi:

a) dependența vitezei de reacție de mărimea vitezei de agitare a amestecului reactant;

b) influența mică a temperaturii asupra vitezei de reacție;

c) influența viscozității mediului asupra vitezei de reacție.

Trecerea procesului din domeniile de difuzie în cel cinetic poate fi efectuat prin:

a) mărirea vitezei de agitare a amestecului reactant (aceasta conduce la micşorarea grosimii stratului aderent δ și, corespunzător, la creşterea constantei specifice de difuzie β;

b) micşorarea temperaturii (la modificarea temperaturii cu 10 grade, viteza de difuzie se schimbă de 1,2 ori în mediul lichid, iar viteza reacției chimice de 2—4 ori, deci la micşorarea temperaturii viteza reacției chimice descreşte mai rapid decât viteza de difuzie. La temperaturi joase procesele mai frecvent decurg în domeniul cinetic).

De menționat că tratarea proceselor eterogene ca procese care decurg în domeniul pur cinetic sau în domeniul pur difuzional se

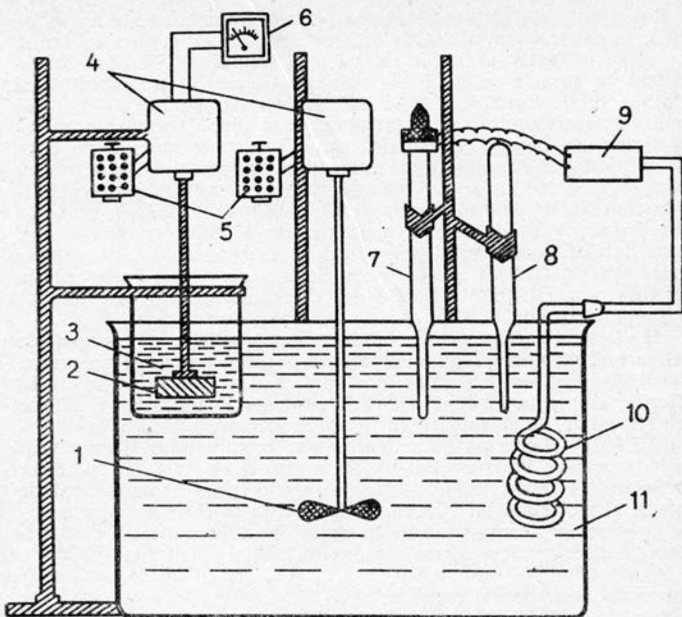


Fig. II.49. Schema instalației pentru studierea cineticii reacției de dizolvare a marmurii în acid clorhidric

consideră ca două cazuri limită. De obicei, viteza a astfel de procese este influențată atât de factorii de difuzie, cât și de cei cinetici (deci mai frecvent reacția decurge într-un domeniu intermediar).

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: termostat deschis cu apă (figura II.49), motorul lui Uorren, HCl (0,10 mol/l sau 0,075 mol/l, 0,050 mol/l), marmură în formă de cilindru (figura II.49), NaOH (0,10 mol/l sau 0,15 mol/l, 0,20 mol/l), fenoltfaleină.

I. Determinarea vitezei de reacție și a constantei de viteză. Într-un pahar chimic cu volumul de 800—850 cm^3, se introduc 300—350 ml soluție de HCl (concentrația se indică de profesor) care mai apoi se fixează în termostatul cu apă (vezi fig. II.49). În continuare la termometrul de contact se stabilește temperatura indicată de profesor (de la 293 până la 313 K) și se conectează termo-

statul. După 10—15 min, necesare pentru termostatarea soluției de HCl, în paharul cu soluția de HCl se introduce marmura în formă de cilindru fixată pe axa de rotație a motorului lui Uorren. Concomitent cu aceasta se stabilește numărul de rotație a motorului lui Uorren (indicatorul de rotație se stabilește în poziția 1—4, după indicația profesorului) și se cronometrează timpul care se consideră timpul de început al reacției. După intervale anumite de timp de la începutul reacției (după indicațiile profesorului), din mediul de reacție se iau cu pipeta gradată probe (10 ml) în care prin titrare (cu NaOH de 0,10 mol/l sau 0,15 mol/l, 0,20 mol/l în prezența fenolftaleinei) se determină concentrația acidului clorhidric*. În baza datelor experimentale, se calculează viteza medie de reacție (vezi ecuația (II.398) și constanta efectivă de viteză (vezi ecuația (II.401) sau (II.402)**. Datele experimentale și cele calculate se introduc în tabelul II.108.

II. Determinarea coeficientului de temperatură, a energiei de activare și stabilirea regimului în care decurge reacția. Prin modul descris în p. 1, se determină constanta efectivă medie de viteză la diferite temperaturi (după indicația profesorului). În baza datelor experimentale, se calculează coeficientul de temperatură (vezi ecuația (II.403)) și energia de activare (vezi ecuația (II.81)), sau prin metoda grafică, vezi ecuația (II.79) și fig. II.11, apoi (la indicația profesorului) se determină viteza de reacție la un număr diferit de rotație al motorului lui Uorren. În baza datelor obținute, se conchide în ce regim decurge reacția în condițiile utilizate. Datele experimentale și cele calculate se introduc în tabelele II.108 și II.109.

Forma de prezentare a rezultatelor

Tabelul II.108. Viteza medie de reacție, constanta efectivă de viteză

Volumul total de HCl (0,1 mol/l) este de ... ml;
Suprafața marmurii este de ... cm^2.

t_1, s	C_1, mol/l	v, $cm^{-2} mol/l \cdot s$	k	k_m	$\frac{\Delta v}{v}$, %	$\frac{\Delta k}{k}$, %

* De menționat că volumul de HCl în paharul chimic trebuie să fie îndestulător ca cilindrul de marmură să rămână acoperit complet cu soluție de HCl chiar și după ultima probă luată din mediul de reacție.

** De menționat că constantele de viteză calculate au semnificație relativă, deoarece ele includ un șir de factori nedeterminați și pot fi utilizate ca caracteristică pentru reacția dată, care decurge în condițiile în care a fost realizată reacția.

Tabelul II.109. Coeficientul de temperatură și energia de activare

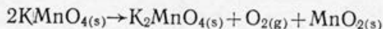
T, K				
k_m				
i				
E_a				
Poziția indicatorului de rotație				
Viteza de reacție, $cm^{-2}\times$ $\times$mol/l·s				

Lucrarea 4

Descompunerea termică a permanganatului de potasiu

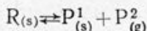
Scopul lucrării: studiul cinetic al procesului de descompunere termică a permanganatului de potasiu (reacție topochimică); determinarea constantei de viteză și a energiei de activare.

Descompunerea termică a permanganatului de potasiu se desfășoară potrivit ecuației stoechiometrice:



$$2KMnO_{4(s)} \rightarrow K_2MnO_{4(s)} + O_{2(g)} + MnO_{2(s)}$$

De menționat că astfel de reacții, care pot fi prezentate în mod global sub forma:



$$R_{(s)} \rightleftharpoons P^1_{(s)} + P^2_{(g)}$$

(unde $R_{(s)}$ reprezintă reactantul solid, iar $P^1_{(s)}$ și $P^2_{(g)}$ — produși în faza solidă și, corespunzător, gazoasă), la care interacțiunea chimică nu este influențată de difuzie, se numesc topochimice.

Pentru reacțiile topochimice este caracteristică creșterea accelerată a vitezei de reacție până la atingerea unei valori maxime, apoi scăderea ei anulându-se, când întreaga cantitate de reactant s-a descompus. Curba cinetică a unor astfel de reacții are forma de signoidă (vezi figura II.50). Aceasta se explică prin faptul că reacția topochimică începe, de regulă, într-un număr mic de zone pe suprafața reactantului cu reactivitate înaltă. In decursul reacției

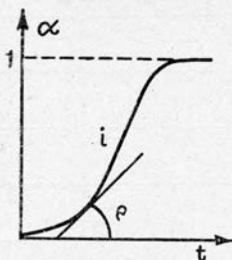


Fig. II.50. Curba cinetică de descompunere termică a solidelor

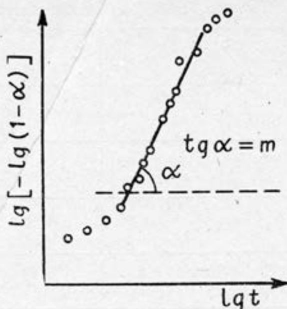


Fig. II.51. Determinarea grafică a constantei empirice *m*

are loc extinderea zonelor de reacţie (ceea ce cauzează mărirea vitezei de reacţie), care, la un moment dat (când $t=t_{max}$), ocupă toată suprafaţa reactantului, iar ca rezultat viteza de reacţie devine maximă (vezi figura II.50). Scăderea vitezei de reacţie, când $t>t_{max}$, este cauzată de reducerea suprafeţei globale a zonelor de reacţie.

Întrucât reacţiile topochimice se desfăşoară numai la suprafaţa reactantului solid, viteza de reacţie nu poate fi caracterizată prin schimbul în timp al concentraţiei lui.

Evoluţia procesului de descompunere a solidelor se caracterizează din punct de vedere experimental cu ajutorul parametrului adimensional, denumit grad de descompunere (α):

$$v=\frac{d\alpha}{dt} \qquad (II.404)$$

unde:

$$\alpha=N_t/N_0 \qquad (II.405)$$

N_0, N_t — cantitatea de solid iniţială (la $t=0$) şi descompusă către timpul t. Aşadar, valorile parametrului α sunt cuprinse în intervalul (0—1). Deci viteza de reacţie $\frac{d\alpha}{dt}$ reprezintă cantitatea de solid — exprimată în fracţiuni de unitate — care se descompune în unitatea de timp.

Una din ecuaţii care permite calculul constantei de viteză la studiul cineticii reacţiilor topochimice a fost dedusă de Erofeev. Forma ei finală poate fi prezentată astfel:

$$\alpha=1-e^{-kt^m} \qquad (II.406)$$

unde: k — constanta de viteză; t — timpul pentru valoarea corespunzătoare α: m — constantă empirică.

Prezentând ecuaţia (II.406) sub forma:

$$\lg[-\lg(1-\alpha)] = \lg k + m \lg t \qquad (II.407)$$

din graficul $\lg[-\lg(1-\alpha)] = f(\lg t)$ se determină valoarea constantei m (vezi figura II.51). Cunoscând valoarea m, prin expresia (II.407) se calculează constanta de viteză ($\lg k$). In raport cu intervalul de timp utilizat, poate fi calculată constanta de viteză a procesului «accelerat» sau de «frânare» (vezi figurile II.50, II.51). Determinând valorile constantelor de viteză la două temperaturi (pentru aceeaşi valoare a constantei m), poate fi calculată şi energia de activare a reacţiei topochimice, utilizând ecuaţia (II.81) (când sunt cunoscute constantele de viteză la trei sau mai multe temperaturi, pentru determinarea energiei de activare se utilizează metoda grafică, vezi figura II.11).

Un alt mod de determinare a constantei de viteză are la bază ecuaţia vitezei exprimată astfel:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha(1-\alpha) \qquad (II.408)$$

Prin integrarea ecuaţiei (II.408), se obţine expresia:

$$\ln\frac{\alpha}{1-\alpha} = kt + \text{const} \qquad (II.409)$$

cunoscută sub denumirea de legea lui Prout şi Tompkins.

Ecuaţia (II.409) conduce la un grafic forma căruia este reprezentată în figura II.52.

Din pantele dreptelor AB şi BC pot fi calculate constantele de viteză k_1 şi k_2 pentru perioada de «accelerare» şi, respectiv, de «frânare» a procesului de descompunere. Energia de activare (a procesului de «accelerare» sau de «frânare») se calculează ca şi în cazul descris mai sus (utilizând valorile constantelor de viteză ale procesului determinate la diferite temperaturi, vezi ecuaţia (II.81)).

De menţionat că pentru reacţia de descompunere termică a permanganatului de potasiu gradul de avansare se poate aprecia măsurând — în condiţii izobar-izotermice — volumul de gaz eliberat. In baza datelor obţinute se trasează curba cinetică $V = f(t)$ şi se

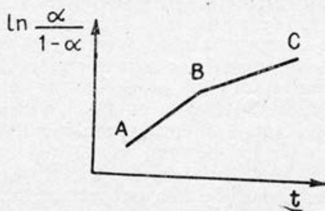


Fig. II.52. Dependenţa $\ln\frac{\alpha}{1-\alpha} = f(t)$ pentru procesul de descompunere termică a permanganatului de potasiu

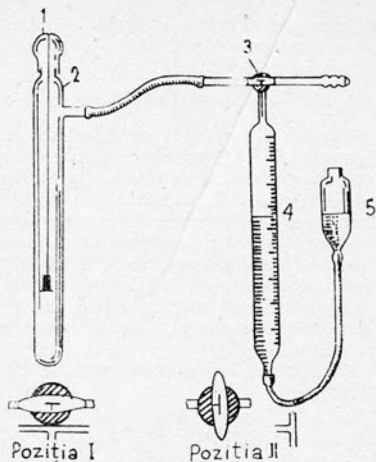


Fig. II.53. Schema instalației pentru studierea cineticii reacțiilor topochimice

calculează $\alpha = V_t/V_\infty$ pentru diferite intervale de timp (unde V_t și V_∞ reprezintă volumul de oxigen eliberat către timpul t și corespunzător la terminarea reacției), apoi se determină valorile $1-\alpha$ ş. a. m. d. (vezi tabelele II.110 și II.111).

Deci, pentru studiul cinetic al reacției de descompunere termică a permanganatului de potasiu poate fi folosită metoda volumetrică.

Modul de lucru

Utilajul și reactivii: instalații care includ dispozitiv pentru înregistrarea volumului de gaz (figura II.53 sau II.54); permanganat de potasiu (0,1—0,4 g pentru fiecare experiență).

Varianta I. Experiența se efectuează la instalația, schema căreia este reprezentată în figura II.53. Mai întâi la termostat se stabilește temperatura la care se va desfășura reacția (de la 510 K până la 560 K, după indicația profesorului). Pentru aceasta la termometrul de contact se fixează temperatura corespunzătoare (vezi anexa) și termostatul se conectează la sursa de curent. Apoi în termostat se introduce reactorul *2* pentru termostatarea lui în decurs de 10—15 min la temperatura de reacție. In acest timp la balanța analitică se cântăresc 0,2—0,4 g de $KMnO_4$ (după indicația profesorului). Apoi robinetul *3* se stabilește în poziția I și se echilibrează nivelurile lichidului din bireta gradată *4* și tubul de nivel. In continuare cu atenție se introduce în reactor biuxul de fier cu permanganat

Fig. II.54. Schema instalației pentru studierea cineticii procesului de descompunere termică a permanganatului de potasiu prin înregistrarea încontinuu a volumului de gaz degajat

de potasiu, se urmărește ca șliful *1* să se închidă ermetic, iar robinetul *3* se stabilește în poziția II și concomitent se cronometrează timpul (acest moment se consideră începutul reacției). Înregistrarea volumului de oxigen eliminat din reactor se efectuează peste fiecare 2 min la fel ca și în lucrarea D.1 (vezi pag. 361). Experiența se termină când în decurs de 10—15 min din mediul de reacție nu se mai elimină oxigen. Datele experimentale și cele calculate se introduc în tabelul II.110.

Valoarea constantei *m* se determină prin metoda grafică, care se trasează în baza ecuației (II.407). Valorile lg *k* se calculează utilizând ecuația (II.407). Pentru calculul valorii energiei de activare se folosește ecuația (II.81).

Tabelul II.110. Evaluarea constantelor *m*, *k* și *E*

Cantitatea de $KMnO_4$ este de ... g;
$T=$ ... K.

t, s	lg t	V_t, cm^3	V_∞, cm^3	$\alpha=\frac{V_t}{V_\infty}$	$1-\alpha$	$-\lg(1-\alpha)$	$\lg[-\lg(1-\alpha)]$	lg k

Se trasează graficul $\lg[-\lg(1-\alpha)]=f(\lg t)$;
$m=$ ...
$E=$ ...

*Varianta II**. Înregistrarea volumului de gaz se realizează cu ajutorul unui dispozitiv simplu, a cărei schiță este prezentată în figura II.54 (specificul constă în faptul că volumul de gaz degajat în urma descompunerii termice se înregistrează încontinuu, deci în acest caz se pun în evidență și detaliile de pe curbele cinetice $V=f(t)$, care pot fi omise în cazul când aceste curbe sunt trasate prin puncte).

Dispozitivul experimental comportă trei părți:

I. Partea centrală a instalației o constituie reactorul *R*, alcătuit dintr-un tub de sticlă rezistentă la acțiunea căldurii, plasat în cuptorul electric *C*. Proba se introduce în nacela *N*, care este legată de miezul de fier moale *P*, încastrat în sticlă. Acționând din exterior cu un magnet asupra miezului de fier, proba poate să fie introdusă sau scoasă din zona de reacție — cu temperatura mai ridicată — fără a deschide șliful reactorului.

II. Dispozitivul pentru înregistrarea volumului de gaz degajat. Acesta constă dintr-un tub de sticlă cu secțiunea constantă, în interiorul căruia este plasat axial firul de platină *F*. Reactorul poate comunica cu atmosfera, dacă robinetul *A* este deschis, și cu tubul de sticlă prin intermediul unei conducte flexibile din cauciuc. Cealaltă extremitate a tubului de sticlă este racordată la un rezervor în formă de pară și a cărui înălțime este reglabilă. Firul de platină este introdus într-o punte Wheatstone alimentată cu tensiunea de 2 V furnizată de acumulatorul *Ac*. Tensiunea de dezechilibru a punții este înregistrată de către penița P_1 a înregistratorului *I*. Penița P_2, a aceluiași înregistrator, fixează temperatura în reactor prin intermediul termocuplului de fier—constantan T_2.

III. Dispozitivul de reglare a temperaturii din reactor. Cuptorul electric este alimentat cu ajutorul unui autotransformator variabil *VAR* la tensiunea de 60 V prin intermediul rezistenței R_1 (100 Ω).

Termoregulatorul *THR* (tip Automatika), prevăzut cu un releu cu mercur, scurtcircuitează, respectiv introduce, în circuit rezistența R_1 întrucât tensiunea generată de termocuplul T_1 este mai mică sau mai mare decât cea afișată pe cadran. În acest mod se mărește sau se micșorează intensitatea curentului în circuitul de alimentare, după cum temperatura cuptorului tinde să scadă sau să crească în raport cu valoarea prescrisă. Se asigură astfel menținerea constantă a temperaturii în intervalul 50—300°C cu precizia de ±0,5°C.

În prima parte a lucrării (când se folosește varianta II) se va proceda la etalonarea scalei termoregulatorului și a înregistratorului în unități de temperatură. Pentru aceasta se deschide șliful și se introduce în reactor rezervorul unui termometru gradat de la 0° la 300°C. Reperul termoregulatorului se plasează la diviziunea 2 și se conectează sistemul de alimentare cu curent alternativ al cuptorului, autotransformatorului și înregistratorului (poziția indicată). Când becul cu neon al termoregulatorului se aprinde și

* Descrisă în: *E. Segal* ș. a. Cinetica stărilor de agregare și cinetica chimică (lucrări practice). București, 1988.

se stinge cu regularitate, se poate considera că sistemul de reglare al temperaturii a intrat în regim staţionar. In aceste condiţii se notează indicaţiile termometrului — care trebuie să se menţină constante cu o precizie de $\pm 0,5°$ — şi cele ale înregistratorului, mV. Aceste operaţii se repetă plasând succesiv reperul termoregulatorului în poziţiile 3, 4 şi 4, 5. Deplasarea reperului se face numai când acesta se află în partea inferioară a cadranului, deoarece în caz contrar se poate deteriora axul milivoltmetrului. Cu datele obţinute se trasează diagramele $Z=f(T)$ şi $Z'=f'(T)$, unde Z şi Z' reprezintă poziţia reperului pe cadranul termoregulatorului ($Z=$ $=2$; 3; 4; 5), respectiv indicaţiile înregistratorului, mV, (reperul de culoare roşie) T desemnează valoarea temperaturii în reactor, indicată de termometru.

In partea a II-a a lucrării se va înregistra curba descompunerii termice a permanganatului de potasiu la temperatura de 540 K. Din diagrama $Z=f(T)$ se determină poziţia Z la care se plasează reperul termoregulatorului pentru ca în reactor să se menţină o temperatură de circa 540 K. După fixarea reperului în poziţia Z, în nacelă se cântăreşte o cantitate de aproximativ 100 mg permanganat de potasiu, se alimentează puntea, conectându-se la bornele acumulatorului, reglând înălţimea rezervorului, se introduce mercur în tub, astfel încât acesta să acopere firul de platină pe o distanţă reprezentând aproximativ 3/4 din lungimea acestuia;

— cu ajutorul potenţiometrului de 45 Ω, se echilibrează puntea (poziţia de nul a peniţei), iar cu cel de 10 KΩ se fixează valoarea intensităţii curentului în punte, astfel încât atunci când mercurul se deplasează de la o extremitate la alta a firului de platină, peniţa înregistratorului să parcurgă întreaga scală;

— se introduce nacela cu proba şi miezul de fier moale în zona rece a reactorului şi se închid şliful, precum şi robinetul A;

— se comandă derularea hârtiei înregistratorului;

— cu ajutorul magnetului se acţionează asupra miezului de fier moale, deplasându-se proba în zona încălzită a reactorului.

Gazul degajat în urma descompunerii termice dezlocuieşte mercurul din tub, eliberând treptat firul de platină. Aceasta echivalează cu introducerea în braţul de 20 Ω al punţii a unei rezistenţe suplimentare, proporţională cu volumul gazului degajat. Valoarea tensiunii de dezechilibrare a punţii este înscrisă pe diagrama înregistratorului, obţinându-se o curbă de felul celei prezentate în figura II.55.

Când procesul de descompunere încetează, se întrerupe derularea hârtiei înregistratorului, se deschide robinetul A cu grijă şi se scot nacela şi miezul de fier.

Se repetă experienţa la temperatura de 560 K, după care se deconectează aparatele.

Pentru interpretarea diagramelor obţinute în scopul verificării legii lui Prout—Tompkins, datele experimentale şi calculate se introduc în tabelul de forma

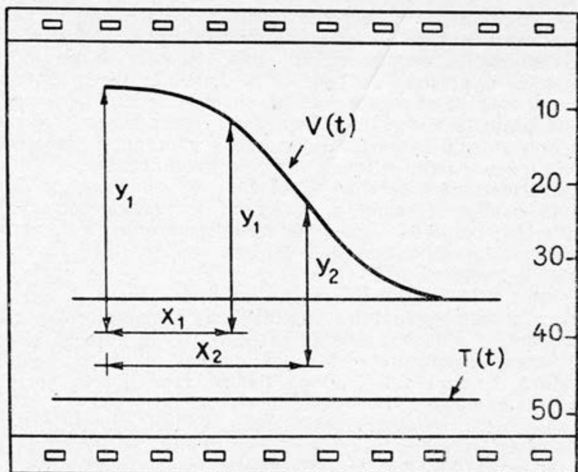


Fig. II.55. Graficul tensiunii de dezechilibrare

Nr.	Y, cm	$1-\alpha=\frac{Y}{Y_0}$	α	$\frac{\alpha}{1-\alpha}$	$\lg\frac{\alpha}{1-\alpha}$	X, cm	$t=\frac{X}{2}$, min
1							
2							
.							
.							
.							
10							

unde Y și X reprezintă ordonatele, respectiv abscisele punctelor (1; 2; 3; 4; 5, ...) considerate pe curba înregistrării (vezi figura II.55) cu ajutorul datelor din tabel se trasează graficele $1-\alpha=f(t)$ și $\ln\frac{\alpha}{1-\alpha}=f(t)$ pentru cele două temperaturi. Valoarea exactă a temperaturii probei în decursul procesului de descompunere se determină cu ajutorul diagramei $Z'=f'(T)$ și curbei trasate de înregistrator. Ultima reprezentare conduce la un grafic de forma celui schițat în figura II.52 ($\lg(\alpha/1-\alpha)=f(t)$), ceea ce arată că ecuația (II.409) descrie satisfăcător cinetica procesului de descompunere termică a permanganatului de potasiu. Din pantele dreptelor AB și BC se calculează constantele de viteză k_1 și k_2 pentru perioadele de «accelerare» și, respectiv, de «frânare» ale procesului de des-

compunere. Cu ajutorul relației (II.407) se calculează constanta de viteză și corespunzător energia de activare. Dacă se dispune de un număr mai mare de date, se trasează graficul Arrhenius: $\lg k = f(1/T)$. (Pot fi calculate valorile E_1 și E_2 pentru perioadele de «accelerare» și, respectiv, de «frânare», utilizând valorile corespunzătoare ale constantelor).

BIBLIOGRAFIE

1. *Murgulescu I. G., Segal E., Onescu T.*. Introducere în chimie fizică: Vol. II, 2. Cinetică chimică și cataliză. București, 1981.
2. *Niac G., Schönberger E.* Chimie fizică. București, 1970. Vol. III.
3. *Eremin E. N.* Osnovî himiceskoi kinetiki. M., 1976.
4. *Emanueli N. M., Knorre D. G.* Kurs himiceskoi kinetiki. M., 1984.
5. Kurs fiziceskoi himii / Pod. red. Ia. I. Gherasimova. M., 1969. Vol. II.
6. *Pancenkov G. M., Lebedev V. P.* Himiceskaia kinetika i kataliz. M., 1985.
7. *Berezin I. V., Klesov A. A.* Prakticeskii kurs himiceskoi i fermentativnoi kinetiki. M., 1976.
8. Praktikum po fiziceskoi himii / Pod red. S. V. Gorbaciova. M., 1974.
9. Prakticeskie rabotî po fiziceskoi himii / Pod red. C. P. Mișcenko, A. A. Ravdelea. L., 1961.
10. Praktikum po fiziceskoi himii / Pod red. N. K. Vorobiova. M., 1975.
11. *Balezin S. A.* Praktikum po fiziceskoi i kolloidnoi himii. M., 1972.
12. *Șatalov A. Ia. Marșakov I. K.* Praktikum po fiziceskoi himii, M., 1975.
13. Malahova A. Ia. Praktikum po fiziceskoi i kolloidnoi himii. Minsk, 1974.
14. Praktikum po fiziceskoi himii / Pod red. I. V. Kudreașovoi M., 1986.
15. *Segal E., Fătu D., Mincu G., Demetrescu I., Mihalcea I., Salageanu I.* Lucrări practice de cinetica stărilor de agregare și cinetica chimică. București, 1988.
16. *Hillabrand M., Volanschi E.* Lucrări practice de chimie tizică, București, 1990.
17. *Isac V., Hurduc N.* Chimie fizică. Cinetică chimică și cataliză. Chișinău, 1994.

Secțiunea III
Electrochimie

Capitolul III.1

CONDUCTIBILITATEA ELECTRICĂ A SOLUȚIILOR DE ELECTROLIȚI

III.1.1. Noțiuni teoretice de bază

Curentul electric în electroliți este transportat de ioni, intensitatea curentului electric fiind rezultanta deplasării anionilor și cationilor.

În cazul soluțiilor de electroliți, conductibilitatea electrică este datorată migrării ionilor în soluția dată. Pentru evitarea complicațiilor legate de fenomenul de difuzie, în studiul conductibilității electrice a soluțiilor, prin deplasarea ionilor trebuie evitată apariția unui gradient de potențial chimic.

Pentru soluțiile de electroliți, care sunt conductori de ordinul II, nu se pot efectua măsurători de rezistență electrică în curent continuu, deoarece se produce polarizarea electrozilor, soldată cu modificarea continuă a rezistenței. Se impune efectuarea măsurătorilor în curent alternativ, având frecvență destul de ridicată și reproductibilă, pentru a elimina efectele menționate mai sus. Ca și pentru conductorii metalici, rezistența electrică a soluției se definește prin relația:

$$R=\rho \frac{l}{s} \qquad \text{(III.1)}$$

în care: ρ — rezistivitatea; l — lungimea conductorului (în cazul soluției distanța între electrozi); s — suprafața secțiunii conductorului (suprafața imersată a electrodului). Rezistența electrică se măsoară în ohmi (Ω), iar inversul rezistenței definește conductanța electrică a soluției, $G=1/R$, care se măsoară în Ω^{-1}, unitate care în Sistemul Internațional (SI) poartă numele de siemens (S). Inversul rezistivității, $1/\rho$, definește conductivitatea electrică a soluției, notată de obicei cu $\varkappa$. Rezistivitatea electrică are ca dimensiune $\Omega \cdot m$ (conform relației (III.1)), iar conductivitatea electrică se va exprima în S/m. Deci, dacă în relația (III.1) avem în vedere că $1/\rho=\varkappa$, iar $1/R=G$, se obține:

$$G=\varkappa \frac{s}{l} \qquad \text{(III.2)}$$

Din relația (III.2) rezultă că $\varkappa$ reprezintă conductanța unei coloane de soluție aflate între doi electrozi paraleli, aflați la distanța $l=1$ m și a cărei secțiune $s=1$ m². Atât relația (III.1), cât și relația (III.2) arată că rezistența și, respectiv, conductanța depind de geometria celulei, dimensiunile electrozilor și distanța dintre ei, încât practic totdeauna se determină constanta vasului conductometric, sau mai exact a celulei conductometrice, definită ca fiind:

$$c=\frac{l}{s}\ (\mathrm{m}^{-1}) \qquad \text{(III.3)}$$

Pentru compararea conductibilității electrice a soluțiilor de electroliți, nu este suficientă numai normalizarea geometriei, ce conduce la definirea conductivității electrice (electrozi cu suprafața de 1 m², situați la distanța de 1 m), ci și normalizarea concentrației. Pentru aceasta, conductivitatea se împarte la $z_+\nu_+c$, unde c reprezintă numărul de moli de electrolit în unitatea de volum a soluției, z_+ este valența cationului, iar ν_+ reprezintă numărul de cationi rezultați la disocierea unei molecule de electrolit:

$$\Lambda=\frac{\varkappa}{cZ_+\nu_+}=\frac{\varkappa}{c|Z_-|\nu_-} \qquad \text{(III.4)}$$

Mărimea Λ poartă numele de conductivitate echivalentă, ea reprezentând conductivitatea electrică a unui volum de soluție de electrolit, care conține un mol de echivalenți de electrolit și se află între doi electrozi ce au înălțimea de un metru și sunt amplasați la distanța de un metru unul de altul. Dimensiunea sa, conform relației de definiție, va fi m²S/mol cu concentrația c exprimată în mol/m³).

Dacă se consideră soluția unui electrolit binar, curentul electric va fi transportat de cationi și anioni și, ținând cont că în cazul definirii conductivității electrice potențialul chimic al speciei încărcate nu se modifică, adică grad $\mu_i=0$, se va defini un flux de migrație J, ca fiind numărul de particule ce migrează prin unitatea de suprafață în unitatea de timp prin relația:

$$J=-\frac{Z_i}{|Z_i|}u_ic_i\,\mathrm{grad}\,\varphi \qquad \text{(III.5)}$$

unde: c_i — concentrația ionilor de tip i; φ — potențialul electric; u_i — mobilitatea electrică a ionului de tip i și definește viteza de mișcare a ionului, la valoarea intensității câmpului electric E egală cu unitatea ($E=1$ V/m). Dacă viteza de deplasare a ionilor de tip i este v_i, m/s, iar intensitatea câmpului electric este E, atunci:

$$u_i=\frac{V_i}{E}(\mathrm{m^2/s\cdot V}) \qquad \text{(III.6)}$$

Astfel, pe baza celor menţionate mai sus, putem scrie:

$$J_+ = -u_+ c_+ \text{grad}\, \varphi; \quad J_- = +u_- c_- \text{grad}\, \varphi \qquad \text{(III.7)}$$

Ţinând cont de definirea densităţii de curent i şi a fluxului de migraţie, se poate scrie:

$$i = z_+ e N_A J_+ + z_- e N_A J_- = $$
$$= -z_+ F u_+ c_+ \text{grad}\, \varphi - |z_-| F u_- c_- \text{grad}\, \varphi \qquad \text{(III.8)}$$

Condiţia de electroneutralitate poate fi dată sub forma:

$$z_+ c_+ = |z_-| c_- = \alpha z_+ \nu_+ c = \alpha |z_-| \nu_- c \qquad \text{(III.9)}$$

încât relaţia (III.8) devine:

$$i = -\alpha \nu_+ z_+ c F (u_+ + u_-) \text{grad}\, \varphi \qquad \text{(III.10)}$$

Pe de altă parte, densitatea de curent poate fi exprimată plecând de la legea lui Ohm:

$$I = U/R; \; i = I/s = U/(Rs) = U/(\rho l) = k \frac{U}{l} \qquad \text{(III.11)}$$

dar $E = U/l$, iar $E = -\text{grad}\, \varphi$ încât se obţine:

$$i = -\varkappa \text{grad}\, \varphi$$

Din relaţia (III.4) se obţine $\varkappa = z_+ \nu_+ \Lambda c$, încât:

$$i = -z_+ \nu_+ \Lambda c \text{grad}\, \varphi \qquad \text{(III.12)}$$

Comparând relaţiile (III.10) şi (III.12), obţinem:

$$\Lambda = \alpha F (u_+ + u_-) \qquad \text{(III.13)}$$

Dacă vom nota:

$$\lambda_+ = F u_+ \text{ şi } \lambda_- = F u_- \qquad \text{(III.14)}$$

conductivitatea echivalentă Λ va fi dată de expresia:

$$\Lambda = \alpha (\lambda_+ + \lambda_-) \qquad \text{(III.15)}$$

unde λ_+ şi λ_- definesc conductivităţile ionice echivalente. La diluţie infinită, se vor defini conductivitatea echivalenetă limită Λ^0 a electrolitului ($\alpha = 1$) şi, respectiv, conductivităţile ionice limită λ^0_+ şi λ^0_-, relaţia (III.15) devenind:

$$\Lambda^0 = \lambda^0_+ + \lambda^0_- \qquad \text{(III.16)}$$

relaţie ce poartă numele de legea migrării independente a ionilor, obţinută de Kohlrausch pe cale empirică, mai fiind cunoscută sub denumirea de a doua lege a lui Kohlrausch.

In teoria disocierii electrolitice a lui Arrhenius s-a presupus că conductivitatea ionică echivalentă nu depinde de concentraţie ($\lambda_i = \lambda^0_i$), deosebirea dintre Λ şi Λ^0 fiind atribuită numai disocierii parţiale a electrolitului, astfel se poate scrie:

$$\Lambda = \alpha \Lambda^0 \quad \text{(III.17)}$$

Totuşi, pentru soluţiile electroliţilor tari, valorile lui α calculate pe baza relaţiei (III.17) nu coincid cu rezultatele obţinute prin alte metode. Pentru soluţii diluate ale electroliţilor tari uni-univalenţi s-a obţinut de către Kohlrausch relaţia empirică:

$$\Lambda = \Lambda^0 - \text{const}\sqrt{c} \quad \text{(III.18)}$$

care se află în contradicţie cu teoria lui Arrhenius. Relaţia (III.18) mai este cunoscută sub numele de prima lege a lui Kohlrausch. O relaţie de formă similară cu relaţia (III.18), a fost obţinută pe cale teoretică de Debye, Hückel şi Onsager, care au arătat că interacţiunile ion—ion conduc la micşorarea mobilităţii ionilor, punând în evidenţă apariţia a două efecte de frânare şi anume: a) efectul de relaxare; b) efectul electroforetic. Forma ecuaţiei Debye-Hückel-Onsager este următoarea:

$$\Lambda = \Lambda^0 - (A + B\Lambda^0)\sqrt{c} \quad \text{(III.19)}$$

în care mărimile A şi B poartă numele constantele Onsager şi conţin tocmai contribuţia celor două efecte, datorate interacţiunii ion—ion. Pentru electroliţii uni-univalenţi, disociaţi parţial, ecuaţia Debye-Hückel-Onsager este de forma:

$$\Lambda = \alpha[\Lambda^0 - (A + B\Lambda^0]\sqrt{\alpha c} \text{ sau } \Lambda = \alpha\Lambda' \quad \text{(III.20)}$$

$$\Lambda' = \Lambda^0 - (\mathrm{A} + \mathrm{B}\Lambda^0)\sqrt{\alpha c}$$

Rezultă că gradul de disociere α este numeric egal cu raportul Λ/Λ', şi nu cu Λ/Λ^0 aşa cum a fost definit de Arrhenius (care în teoria sa neglijează forţele de interacţiune ion—ion). Din relaţia (III.20) rezultă că pentru valorile lui $\alpha \ll 1$, aşa cum este cazul electroliţilor slabi, $\Lambda' = \Lambda^0$, încât formula propusă de Arrhenius în astfel de cazuri se poate utiliza.

În concluzie se poate spune că conductivitatea echivalentă atât a electroliţilor slabi, cât şi a celor tari, creşte o dată cu creşterea diluţiei; pentru cei slabi creşterea este datorată avansării gradului de disociere iar pentru cei tari datorată modificării mobilităţii ionilor.

III.1.2. Conductibilitatea electrică a soluţiilor neapoase de electroliţi

Conductibilitatea electrică a soluţiilor neapoase este definită, ca şi în cazul soluţiilor apoase, de concentraţia ionilor şi mobilitatea lor; ea depinde de viscozitate şi permitivitatea electrică a me-

diului. Pentru soluţiile neapoase de electroliţi este specific fenomenul denumit anomalia conductibilităţii electrice care constă în aceea că la creşterea concentraţiei electrolitului conductivitatea echivalentă în solvenţi caracterizaţi de o permitivitate electrică coborâtă trece printr-un minim, apoi urmează o uşoară creştere. Acest fenomen se explică prin formarea perechilor şi asociaţiilor ionice. Asociaţiile apar mai ales în solvenţii caracterizaţi de o permitivitate electrică coborâtă şi conduc la apariţia în soluţie a compuşilor complecşi moleculari şi ionici. Apariţia în soluţie a perechilor ionice, alături de moleculele nedisociate de electrolit, conduce la o scădere mai pronunţată a conductivităţii electrice. In soluţii concentrate este posibilă formarea de triade ionice, apariţia lor permiţând explicarea minimului şi maximului de pe curba ce redă dependenţa conductivităţii echivalente de diluţie.

Capacitatea solventului de a modifica gradul de disociere a electrolitului depinde de permitivitatea sa electrică: cu cât ea este mai mare, cu atât vor disocia mai multe molecule de electrolit. Diluţia V, care corespunde minimului conductivităţii electrice, şi permitivitatea electrică ε a solventului, sunt corelate prin relaţia:

$$\varepsilon V^{1/3}=\text{const} \qquad \text{(III.21)}$$

Pentru solvenţii neapoşi, conductivitatea echivalentă depinde de viscozitatea solventului, o dată cu creşterea acesteia conductivitatea echivalenta scade. Efectul dat este descris de relaţia:

$$\Lambda^0\eta_0=\text{const} \qquad \text{(III.22)}$$

care mai poartă numele de regula Walden-Pisarjevski şi în care η_0 este viscozitatea solventului pur. Această regulă este respectată pentru ionii de rază mare, care depăşesc dimensiunile moleculei solventului organic. Pentru ionii de dimensiuni mici, regula numită nu se respectă, deoarece în solvenţi diferiţi, ionii sunt solvataţi în mod diferit.

Influenţa permitivităţii electrice şi viscozităţii asupra mobilităţii ionilor este descrisă de relaţia:

$$\Lambda^0\eta_0=Ae^{-B/\varepsilon} \qquad \text{(III.23)}$$

unde A şi B sunt constante empirice.

Conductivitatea echivalentă, care include efectul viscozităţii mediului, poartă numele de conductivitate echivalentă corectată, Λ_k, care va fi:

$$\Lambda_k=\Lambda(\eta/\eta^0) \qquad \text{(III.24)}$$

în care η şi η^0 reprezintă viscozităţile soluţiei date şi, respectiv, la diluţie infinită.

III.1.3. Dependenţa conductivităţii echivalente de temperatură

Conductivitatea electrică a soluţiilor de electroliţi creşte o dată cu mărirea temperaturii, în timp ce viscozitatea soluţiei scade conform relaţiei:

$$\eta_T = \eta_0 e^{-E_\eta/RT} \qquad \text{(III.25)}$$

prin aceasta scade rezistenţa care se opune la deplasarea ionilor şi viteza de migrare a lor spre electrozi creşte. Dependenţa conductivităţii echivalente de temperatură se exprimă prin relaţia:

$$\Lambda_T^0 = Ae^{-E_\Lambda/RT} \qquad \text{(III.26)}$$

unde: A — constantă care nu depinde de temperatură; E_Λ — energia de activare a procesului ce determină viteza de deplasare a ionilor. Diferenţiind relaţia (III.26), în raport cu temperatura, obţinem:

$$\frac{d\ln\Lambda^0}{dT} = \frac{1}{\Lambda^0}\frac{d\Lambda^0}{dT} = \frac{E_\Lambda}{RT^2} \qquad \text{(III.27)}$$

iar forma integrală va fi:

$$\ln\Lambda^0 = -\frac{E_\Lambda}{RT} + \text{const} \qquad \text{(III.28)}$$

Dacă se integrează în limitele de la T_1 la T_2, atunci se obţine:

$$\ln\frac{\Lambda_{T_2}}{\Lambda_{T_1}} = \frac{E_\Lambda}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \qquad \text{(III.29)}$$

Influenţa temperaturii asupra conductivităţii echivalente pentru soluţii infinit diluate poate fi redată de ecuaţia empirică:

$$\Lambda_T^0 = \Lambda_{298}^0[1 + \alpha(T - 298) + \beta(T - 298)^2] \qquad \text{(III.30)}$$

unde: Λ_T^0, Λ_{298}^0 — conductivităţile echivalente limită la temperatura T şi, respectiv, 298 K; α, β — constante caracteristice pentru solventul dat. Într-un interval îngust de temperatură, constanta β poate fi neglijată; valoarea lui α pentru diferiţi ioni, cu excepţia ionilor H^+ şi HO^-, este cuprinsă în domeniul 0,016—0,022, în funcţie de tipul electrolitului. Diferenţiind ecuaţia (III.30) în raport cu temperatura şi neglijând valoarea lui β pentru un interval îngust de temperatură, obţinem expresia:

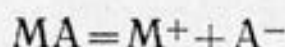
$$\frac{1}{\Lambda^0}\frac{d\Lambda^0}{dT} = \alpha \qquad \text{(III.31)}$$

şi, prin urmare, energia de activare va fi:

$$E_\Lambda = \alpha RT^2 \qquad \text{(III.32)}$$

III.1.4. Legea diluției a lui Ostwald

Pentru electroliții slabi, care disociază conform reacției:



$$MA = M^{+} + A^{-}$$

constanta de disociere $K_{c,d}$ poate fi redată prin relația:

$$K_{c,d} = \frac{c_{M^+} c_{A^-}}{c_{MA}} = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha} \tag{III.33}$$

sau, ținând cont de legătura stabilită de Arrhenius între gradul de disociere și conductivitățile echivalente (relația (III.17)), obținem:

$$K_{c,d} = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda^0 (\Lambda^0 - \Lambda)} \tag{III.34}$$

relație ce este cunoscută sub numele de legea diluției a lui Ostwald. Ea poate fi adusă sub forma:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^0} + \frac{\Lambda c}{K_{c,d} \Lambda^{02}} \tag{III.35}$$

Această relație arată că pentru electroliții slabi, dependența $1/\Lambda = f(\Lambda c)$ va reprezenta o dreaptă a cărei pantă va fi $1/(K_{c \cdot d} \Lambda^{02})$. Mărimea Λ^0 se obține prin extrapolarea acestei dependențe la concentrație zero, încât constanta de disociere a electrolitului slab se poate calcula cu relația:

$$K_{c,d} = \frac{\mathrm{tg}\alpha}{\Lambda^{02}} \tag{III.36}$$

Deși se consideră că valorile lui Λ^0 și $K_{c,d}$ sunt constante și nu depind de concentrația soluției de electrolit, ci numai de temperatură și natura electrolitului, chiar în cazul electroliților slabi, nu trebuie neglijată diferența ce apare între activitatea termodinamică și concentrație, încât în cazul calculelor riguroase trebuie considerată constanta de disociere $K_{a,d}$, definită prin activitățile termodinamice:

$$K_{a,d} = \frac{a_{M^+} a_{A^-}}{a_{MA}} = \frac{c_{M^+} \cdot c_{A^-}}{c_{MA}} \frac{f_{M^+} f_{A^-}}{f_{MA}} \tag{III.37}$$

în care f_{M^+}, f_{A^-}, f_{MA} sunt factorii de activitate a ionilor și, respectiv, a moleculelor nedisociate de electrolit. Deoarece $f_{M^+} f_{A^-} = f^2_{\pm(MA)}$, unde $f_{\pm(MA)}$ este factorul de activitate mediu al electrolitului MA, se poate scrie:

$$K_{a,d} = K_{c,d} \frac{f^2_{\pm(MA)}}{f_{MA}} \tag{III.38}$$

Dar valoarea lui f_{MA} pentru soluţii diluate, de obicei, este unu, astfel putem scrie:

$$K_{a,d}=K_{c,d}f^2_{\mp(MA)} \quad \text{sau} \quad pK_a=pK_c-2\lg f_{\pm(MA)} \qquad \text{(III.39)}$$

Pentru calcularea factorului de activitate mediu putem utiliza legea limită Debye-Hückel:

$$\lg f_{\pm(MA)}=-|z_+z_-|h\sqrt{I} \qquad \text{(III.40)}$$

unde: h — o constantă egală cu: $h=1{,}825\cdot10^6(\varepsilon T)^{-3/2}$, în care ε este permitivitatea electrică relativă a solventului; z_+, z_- — sarcinile ionilor; I — tăria ionică a soluţiei definită prin relaţia:

$$I=\frac{1}{2}\sum c_i z_i^2 \qquad \text{(III.41)}$$

unde c_i este concentraţia fiecărui ion prezent în soluţie, iar z_i reprezintă sarcina ionului. La calcularea tăriei ionice a soluţiei, trebuie luată în considerare concentraţia reală a ionilor, astfel că $c_i=\alpha c$. Desigur că utilizarea legii limită Debye-Hückel impune ca soluţia să fie diluată, iar rezultatele vor fi în concordanţă cu datele experimentale când ionii din soluţie sunt de valenţă inferioară.

Lucrarea 1

Măsurarea conductivităţii electrice a soluţiilor de electroliţi

Una din metodele electrochimice cele mai răspândite în studiul proprietăţilor soluţiilor de electroliţi, caracterizată de o mare precizie a datelor ce le furnizează, este metoda conductometrică, care constă în măsurarea conductivităţii electrice a sistemului considerat. Ea permite studierea proprietăţilor soluţiilor de electroliţi în orice solvent, pe domenii mari de temperatură, presiune şi concentraţie. Cunoscând conductivitatea electrică, se pot determina mobilitatea ionilor şi dependenţa acesteia de concentraţie, iar din aceasta se poate calcula, de exemplu, constanta de asociere a electrolitului.

Măsurarea conductivităţii electrice a soluţiilor de electroliţi se realizează cu ajutorul punţii Kohlrausch. Acest dispozitiv reprezintă, de fapt, o punte Wheatstone alimentată în curent alternativ. Puntea Kohlrausch se utilizează în mod curent în măsurătorile de laborator şi constă dintr-un fir omogen AB calibrat, pe care se poate deplasa un contact mobil C, un generator de curent alternativ de frecvenţă audio G (de frecvenţă $2\cdot10^3 \div 3\cdot10^3$ Hz), un telefon T, o cutie de rezistenţe etalon R_C şi o celulă R_x ce conţine soluţia de electrolit, aşa cum este prezentat în figura II.29.

Schema de compensaţie a punţii Kohlrausch se bazează pe uti-

lizarea legii lui Kirchhoff, conform căreia în punctul A curentul se ramifică prin conductorii ACB și ADB. Notând intensitatea curentului de-a lungul conductorului ADB cu I_1, iar de-a lungul lui ACB cu I_2 și exprimând căderea de tensiune pe porțiunea rețelei prin produsul intensității și rezistența corespunzătoare, obținem:

$$I_1R_x=I_2AC \quad \text{și} \quad I_1R=I_2CB \qquad \text{(III.42)}$$

Egalitățile de mai sus corespund condiției de echilibru a punții; absența curentului în porțiunea CD se realizează prin alegerea corespunzătoare a rezistenței R_C și poziției contactului mobil de pe firul AB. Pe baza egalităților din relația (III.42), se poate scrie:

$$R_x=R_C\frac{AC}{CB}=R_C\frac{R_1}{R_2} \qquad \text{(III.43)}$$

unde R_x este rezistența electrică a soluției de electrolit. Ținând cont de relația (III.1) și definirea conductivității electrice, obținem:

$$\varkappa=\frac{1}{s}\frac{1}{R_x}=\frac{C}{R_x}=C\frac{1}{R_C}\frac{R_2}{R_1} \qquad \text{(III.44)}$$

în care $C=l/s$ pentru o celulă dată are o valoare constantă, definind tocmai constanta celulei conductometrice; C și $\varkappa$ sunt deocamdată necunoscute, conductivitatea electrică $\varkappa$ se poate afla numai după ce s-a aflat constanta celulei conductometrice C.

Pentru determinarea constantei celulei conductometrice se utilizează soluții standard, ale căror conductivități sunt cunoscute pe un interval mare de temperatură. Ca soluție standard frecvent se utilizează soluția apoasă de KCl, ale cărei conductivități pentru diferite concentrații și temperaturi sunt prezentate în tabelul III.1.

Intr-un flacon cotat de 50 ml se prepară o soluție apoasă 0,01 m de KCl, folosind apă bidistilată și KCl recristalizată și calcinată. Celula conductometrică se spală foarte bine, de cel puțin trei ori cu apă bidistilată, apoi se clătește de trei ori cu soluția de analizat. Introducând soluția de analizat în celulă, urmează termostatarea la temperatura dorită (timpul de termostatare fiind de 20—30 min), se conectează celula în puntea Kohlrausch și se măsoară rezistența soluției. La măsurare trebuie alese trei valori ale rezistenței R_C, când punctul mobil C se află în partea de mijloc a firului AB. Pentru fiecare valoare a lui R_C se va calcula R_x utilizând relația (III.43), diferența dintre măsurători nu trebuie să depășească 2—3 Ω. Constanta celulei conductometrice se va calcula cu relația:

$$C=\varkappa_{stand}\cdot R_x \qquad \text{(III.45)}$$

Tabelul III.1. Valorile conductivităților electrice, $S \cdot m^{-1}$, ale soluțiilor apoase de KCl la diferite concentrații, $mol \cdot l^{-1}$, și temperaturi T, °C

T, °C	C, mol/l		
	0,01	0,10	1,00
0	0,07751	0,7154	6,543
18	0,12226	1,1191	9,820
20	0,12757	1,1667	10,202
25	0,14114	1,2886	11,173

Rezultatele determinărilor experimentale se vor trece într-un tabel de forma:

Nr. det.	T, °C	c_{sol}, mol/l	R_C, Ω	R_x, Ω	$\varkappa_{sol}$, S/m	C, 1/m

Pe baza datelor obținute se stabilește valoarea constantei celulei conductometrice, cu care în continuare se pot determina pe baza relației (III.44) conductivitățile electrice și ale altor soluții de electroliți. Exactitatea măsurătorilor depinde de starea suprafeței electrozilor celulei, de obicei aceasta se platinează, ceea ce conduce la mărirea suprafeței de lucru.

Celulele conductometrice în care se introduc soluțiile de electrolit a căror rezistență electrică dorim să o măsurăm au forme variate (figura III.1).

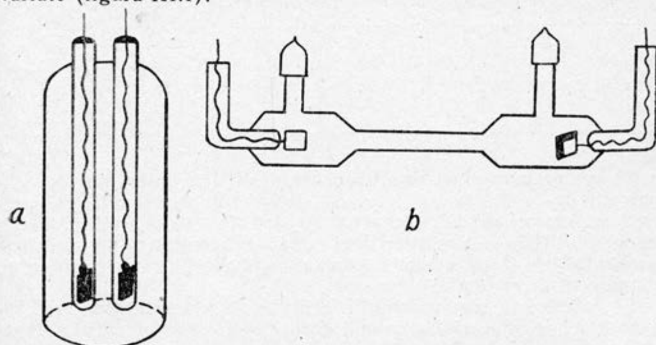


Fig. III.1. Tipuri de celule conductometrice

Menționăm că în locul generatorului de curent alternativ, se preferă utilizarea unui oscilator electronic, deoarece are avantajul producerii unui curent alternativ de frecvență dorită și de formă sinusoidală practic perfectă. Există aparate moderne pentru măsurarea conductivității electroliților, care iau în considerare toate particularitățile conductorilor de ordinul II și care dau rezultate foarte exacte.

Lucrarea 2

Studiul dependenței conductivității electrice a soluțiilor de electroliți de concentrație

Pentru determinarea conductivității electrice, în lucrarea de față, se vor utiliza aceeași aparatură și metodă de lucru ca și în lucrarea 1.

a) Dependența conductivității și conductivității echivalente de concentrație ale electroliților tari.

Se asamblează instalația prezentată în figura II.29, verificând contactele, se va tampona cu vată îmbibată cu etanol firul *AB* pe care se deplasează contactul mobil *C*. Se pregătește celula conductometrică, în care inițial se introduce apă bidistilată, căreia i se va determina conductivitatea electrică. Pentru apa bidistilată păstrată în vase de cuarț sau de argint la 291 K, $\varkappa=4{,}4\cdot10^{-6}$ S/m, în timp ce pentru apa distilată $\varkappa=1\cdot10^{-4}$S/m, datorată influenței dizolvării CO_2 și NH_3, cât și sticlei vasului în care este păstrată. Pentru determinarea conductivității electrolitului, se vor determina conductivitatea soluției și conductivitatea apei care se va scădea din cea a soluției. Conductivitatea apei se va determina la $R_C=$ $=10;\ 20;\ 30\cdot10^3\ \Omega$, ceea ce va permite o estimare a sa suficient de exactă. Datele obținute se vor trece într-un tabel de forma:

Nr. det.	T, °C	R_c, Ω	R_x, Ω	$\varkappa_{apei}$, S/m	Observații

Se vor prepara cinci soluții apoase de KCl în intervalul de concentrații de la 0,1 la 0,001 m. Se determină conductivitatea electrică a acestor soluții, începând cu soluția cea mai diluată. În cazul soluțiilor electroliților tari, doar la concentrații mici este necesar să se facă corecția pentru conductivitatea electrolitului, ținând cont de conductivitatea apei.

Se calculează conductivitățile echivalente ale soluțiilor analizate pe baza relației (III.4), după care datele se vor trece în tabelul de forma:

Temperatura de lucru ...

Nr. det.	c, mol/l	$c^{1/2}$	R_c, Ω	R_x, Ω	$\varkappa$ S/m	Λ, m^2 S/mol	Observații

Se reprezintă un grafic în coordonatele: $\varkappa \div c$ și $\Lambda \div c^{1/2}$, iar prin extrapolarea dreptei $\Lambda = f(c^{1/2})$ la $c=0$ se determină conductivitatea echivalentă limită a KCl (conform relației (III.18)).

b) Conductivitatea echivalentă limită a electroliților slabi.

Pentru determinarea conductivității echivalente limită a electroliților slabi se folosește legea migrării independente a ionilor a lui Kohlrausch, care, de exemplu pentru soluția de acid acetic, se scrie sub forma:

$$\Lambda^{\circ}_{CH_3COOH} = \lambda^{\circ}_{H^+} + \lambda^{\circ}_{CH_3COO^-} \qquad (III.46)$$

Însă un electrolit slab, chiar la diluții foarte mari, nu este complet disociat, de aceea pentru determinarea conductivității echivalente limită se utilizează conductivitățile echivalente limită ale electroliților tari. Astfel pentru exemplul de mai sus se poate scrie:

$$\Lambda^{\circ}_{CH_3COOH} = \Lambda^{\circ}_{HCl} + \Lambda^{\circ}_{CH_3COONa} - \Lambda^{\circ}_{NaCl} \qquad (III.47)$$

De aceea pentru obținerea $\Lambda^{\circ}_{CH_3COOH}$ se vor determina conductivitățile echivalente limită ale celor trei soluții de electroliți tari: HCl, NaCl și CH_3COONa, așa cum s-a arătat la punctul a).

c) Determinarea constantei de disociere a unui electrolit slab prin metoda conductometrică.

Conform legii diluției a lui Ostwald, expresia constantei de disociere pentru electroliți slabi este dată de relația (III.34), din care rezultă că pentru calcularea sa este necesară cunoașterea conductivităților echivalente.

Partea experimentală constă în pregătirea de soluții apoase ale unui acid slab (la recomandarea cadrului didactic) de concentrații: 0,1; 0,03; 0,01; 0,003; 0,001 m, cărora li se determină conductivitățile electrice. Considerând conductivitatea apei, se calculează conductivitățile echivalente ale soluțiilor analizate. Datele experimentale și cele calculate se vor tabela sub forma:

Temperatura de lucru ...

c, mol/l	$\varkappa_{sol}$	$\varkappa_{apei}$	Λ	$1/\Lambda$	Λc	$K_{c,d}$

Pentru determinarea constantei de disociere, legea diluției a lui Ostwald se va utiliza sub forma (III.35), din reprezentarea gra-

fică $1/\Lambda = f(\Lambda c)$, se obţine $1/\Lambda^0$, valoarea lui Λ^0 comparându-se cu cea calculată din tabele pe baza relaţiei (III.16), iar din panta dreptei se calculează $K_{c,d}$ pe baza relaţiei (III.36).

Lucrarea 3

Studiul influenţei temperaturii asupra conductivităţii echivalente şi viscozităţii soluţiilor de electroliţi în apă şi amestecuri apă—solvent organic

Intr-o celulă de construcţie specială, aşa cum este prezentată în figura III.2, se va determina constanta acesteia în acelaşi mod cum este prezentat în lucrarea 1. Apoi se spală foarte bine dispozitivul de lucru şi se introduc 10 ml soluţie de electrolit de concentraţie cunoscută, solventul utilizat fiind fie apa, fie un solvent organic sau amestecul acestuia cu apa. Cu o pară de cauciuc, prin intermediul robinetului *1*, se aspiră soluţia în ambele bule *2* şi *3* ale viscozimetrului, astfel încât soluţia să ajungă deasupra nivelu-

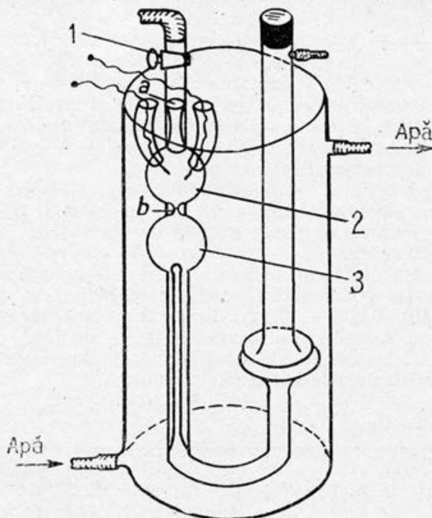


Fig. III.2. Dispozitiv pentru determinarea conductibilităţii electrice şi viscozităţii soluţiilor de electroliţi: *1* — robinetul; *2—3* — bule ale viscozimetrului; *a, b* — repere

lui a și să nu conțină bule de gaz. Se închide robinetul *1* și se determină conductivitatea soluției la diferite temperaturi. Dispozitivul de lucru se află într-un termostat, prin intermediul unui termometru de contact cu care este prevăzut acesta stabilindu-se temperatura dorită. Termostatarea trebuie să aibă loc cel puțin 5—7 min și numai după aceea se încep măsurătorile. Intervalul de temperatură care se utilizează de obicei este: 15÷80°C.

Concomitent, la aceleași temperaturi la care se determină conductivitatea soluției, se determină și viscozitatea sa. Pentru aceasta se deschide robinetul *1* și se cronometrează timpul de curgere a soluției între reperele a și b. Pentru una și aceeași soluție operația se repetă de, cel puțin, trei ori, încât timpii de curgere t_i să nu difere cu mai mult de o secundă. Viscozitatea soluției se calculează pe baza relației:

$$\eta = \eta_{H_2O} \frac{t_1 \rho_2}{t_2 \rho_2} \qquad \text{(III.48)}$$

unde: η, η_{H_2O} — viscozitățile soluției și, respectiv, a apei; t_1, t_2 — timpii de curgere a soluției și, respectiv, a solventului (a apei); ρ_1, ρ_2 — densitățile soluției și, corespunzător, a solventului pur (a apei). În cazul când se utilizează alt solvent, în loc de η_{H_2O} se ia viscozitatea acelui solvent. Densitățile și viscozitatea solventului se pot lua din tabele, iar pentru temperaturile netabelate se aduc corecțiile necesare.

Pe baza datelor experimentale obținute, se calculează conductivitatea și conductivitatea echivalentă a electrolitului. Din valorile calculate ale viscozității soluției și cele ale solventului (din tabele), la diferite temperaturi, se calculează conductivitatea echivalentă corectată Λ_k, conform relației (III.24). Se va construi graficul dependenței $\ln \eta' = f(1/T)$ și din panta dreptei se va calcula energia de activare a curgerii vâscoase, utilizând relația (III.25). Pe baza relației (III.29) se va calcula energia de activare a conductivității, care se va compara cu cea obținută prin metoda grafică din dependența $\ln \Lambda = f(1/T)$, conform relației (III.28). Rezultatele determinărilor experimentale se vor trece în tabele (corespunzător fiecărei concentrații) de forma:

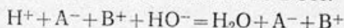
Electrolit ...
Solvent ...
Concentrația soluției ...

T, K	R_x, Ω	$\varkappa$, S/m	Λ, m² S/mol	$\ln \Lambda$	$1/T$	E_Λ, J/mol

T, K	$1/T$	t_2, s	t_1, s	η_2', Pa·s	η_1', Pa·s	$\ln \eta_1'$	E_η, J/mol

III.1.5. Titrarea conductometrică

Metoda stabilirii punctului de echivalență, bazată pe determinări de conductivități electrice ale soluțiilor, poartă numele de titrare conductometrică. La baza acestei metode stă relația (III.4), conform căreia conductivitatea electrică este proporțională cu concentrația ionilor din soluție. Să analizăm principiul metodei de exemplul titrării unui acid tare HA cu o bază tare BOH:



$$H^+ + A^- + B^+ + HO^- = H_2O + A^- + B^+$$

Deoarece ionii H^+ posedă o mobilitate ridicată, la adăugare de BOH, inițial ca urmare a înlocuirii ionilor H^+ cu ionii B^+ mai puțin mobili, conductivitatea electrică a soluției scade. În punctul de echivalență, $\varkappa$ atinge valoarea minimă, iar adăugarea în continuare de titrant va conduce la creșterea lui $\varkappa$, deoarece apar ioni hidroxil și cationi B^+.

Utilizând relația (III.4), vom arăta că între conductivitate și volumul de titrant adăugat, în primă aproximare, se observă o dependență liniară. Fie a concentrația soluției inițiale de acid HA, iar volumul V în procesul de titrare nu s-a modificat considerabil, ceea ce este posibil prin utilizarea unei soluții relativ concentrate de BOH. Să adăugăm soluției acide x echivalenți gram BOH ($x < a$). Conductivitatea soluției formate va fi:

$$\varkappa = 0{,}001\,(c_{H^+}\lambda_{H^+} + c_{A^-}\lambda_{A^-} + c_{B^+}\lambda_{B^+}) \qquad \text{(III.49)}$$

unde: $c_{H^+} = (a-x)/V$; $C_{A^-} = a/V$; $c_{B^+} = x/V$, încât:

$$\varkappa = 0{,}001\left(\frac{a-x}{V}\lambda_{H^+} + \frac{a}{V}\lambda_{A^-} + \frac{x}{V}\lambda_{B^+}\right) \qquad \text{(III.50)}$$

Deoarece: $0{,}001(\lambda_{H^+} + \lambda_{B^+})\,a/V$ este egală cu conductivitatea inițială a acidului $\varkappa_{HA}$, se poate scrie:

$$\varkappa = \varkappa_{HA} - 0{,}001\,(\lambda_{H^+} - \lambda_{B^+})\,x/V \qquad \text{(III.51)}$$

De aici rezultă că dependența dintre k și cantitatea de bază adăugată este liniară cu panta:

$$\frac{d\varkappa}{dx} = -0{,}001\,\frac{\lambda_{H^+} - \lambda_{B^+}}{V} \qquad \text{(III.52)}$$

definită prin conductivitățile echivalente ale ionilor H^+ și B^+. Ecuația curbei de titrare conductometrică, când $x > a$, se obține în mod analog, dacă se pleacă de la soluția BOH de concentrație dată, care se titrează cu acid. Și în cazul dat se obține că dependența dintre conductivitate și cantitatea de titrant este liniară, iar panta dreptei acestei dependențe va fi:

$$\frac{d\varkappa}{d_x}=0,001\ \frac{\lambda_{HO^-}-\lambda_{A^-}}{V} \qquad (III.53)$$

definită prin valorile λ_{HO^-} şi λ_{A^-}, fiind mai mică în valoare absolută decât prima. După cum s-a şi menţionat, dependenţa dintre conductivitatea electrică a soluţiei şi volumul de titrant adăugat poartă numele de curba titrării conductometrice. Curba pentru titrarea unui acid tare cu o bază tare este prezentată în figura III.3. Această dependenţă este idealizată, deoarece nu a considerat că în apropierea punctului de echivalenţă influenţează disocierea moleculelor de apă în H^+ şi HO^- asupra valorii conductivităţii electrice. Punctul de echivalenţă se obţine prin extrapolarea porţiunilor liniare ale curbei de titrare conductometrică, punctul de intersecţie al lor fiind tocmai punctul de echivalenţă.

La efectuarea titrării conductometrice nu este necesară calibrarea celulei, deoarece în acest caz se urmăreşte doar determinarea punctului de echivalenţă. Ceea ce este important să se aibă în vedere este ca volumul soluţiei să nu crească considerabil în timpul titrării, întrucât conductivitatea va scădea ca urmare a diluării. Din acest motiv, după posibilităţi, se utilizează titrant de concentraţie mai ridicată.

Curba titrării conductometrice a unei baze tari cu un acid tare, este evident că va trebui să fie analoagă cu cea prezentată în figura III.3, iar raportul pantelor celor două ramuri va fi invers, deoarece: $\lambda_{H^+}>\lambda_{HO^-}$.

La titrarea unui acid dibazic, caracterizat de valori suficient de diferite ale constantelor de disociere în cele două trepte, pe curba titrării conductometrice vor apărea două frânturi, care corespund celor două stadii ale neutralizării.

In cazul titrării unui acid slab cu o bază tare, conductivitatea la

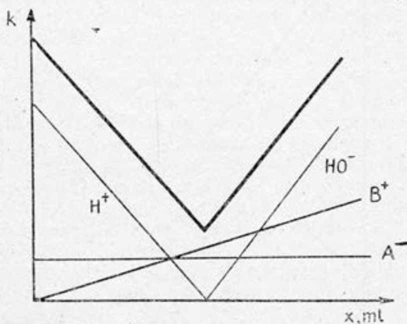


Fig. III.3. Curba titrării conductometrice a unui acid tare cu o bază tare

început scade, ca urmare a neutralizării, iar apoi, datorită apariției sării ușor disociabile, dreapta neutralizării se curbează și pe curba de titrare apare un minim uniform, ceea ce îngreunează determinarea punctului de neutralizare. Prin urmare, titrarea acizilor foarte slabi cu baze tari este mai avantajoasă, întrucât conductivitatea începe brusc să crească liniar pe măsura adăugării titrantului, în soluție apărând sarea acidului slab, bun conducător de electricitate. După punctul de echivalență, variația curbei de titrare este mai abruptă, din cauza apariției excesului ionilor HO^-. Punctul de echivalență se determină cu suficientă exactitate pe calea extrapolării liniare, la intersecția celor două porțiuni care au pante diferite. De aceea la titrarea unui acid relativ slab uneori se va introduce un adaos, care va reduce disocierea acestuia (de exemplu adăugarea de alcool în soluția apoasă), obținându-se apoi prin titrare o curbă similară titrării conductometrice a acizilor foarte slabi. Cazurile analizate de titrare conductometrică sunt ilustrate în figura III.4.

Titrarea conductometrică se utilizează cu succes în determinarea punctului de echivalență, în principal, în reacțiile de substituție și în reacțiile care conduc la formarea de precipitat sau ioni complecși, răi conducători de electricitate.

E de menționat cazul titrării conductometrice, când adăugarea de titrant, practic, nu modifică conductivitatea soluției până la punctul de echivalență, deoarece are loc înlocuirea unui ion cu altul de conductivitate apropiată (figura III.4, dreapta 7). In această

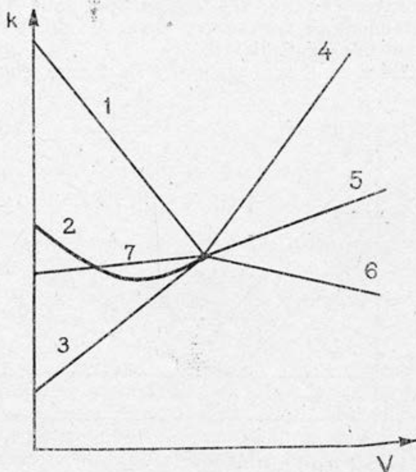


Fig. III.4. Curbe de titrare conductometrică tipice

situație, determinarea punctului de echivalență este mai dificilă decât în titrarea acido-bazică, întrucât curbele de titrare au o pantă mai mică. Este necesar, de asemenea, să se considere că la titrarea în care se formează precipitat, sunt posibile erori considerabile, dacă precipitatul format absoarbe ionii soluției.

Urmărirea titrării conductometrice se poate realiza cu o precizie mai mare când se utilizează așa-numitele metode de înaltă frecvență, fără electrozi. În acest caz, celula ce conține soluția de analizat este introdusă între două plăci metalice, care constituie rețeaua de tip condensator, sau în interiorul unei bobine de inducție, care constituie o rețea de inducție. Impedanța unor astfel de sisteme se determină prin aplicarea unui curent alternativ de frecvența de la câțiva MHz până la zeci de MHz. Modificările chimice din celulă, la titrare, influențează asupra impedanței. Prin măsurătorile la înaltă frecvență se reușește să se identifice cu o exactitate mai mare sfârșitul titrării decât prin titrarea obișnuită la joasă frecvență.

Particularitățile titrării conductometrice, din care subliniem posibilitatea aplicării sale în orice condiții de presiune și temperatură, titrarea soluțiilor color și incolore, care nu este posibilă prin metodele obișnuite cu indicator, gradul ridicat de precizie, posibilitatea controlului continuu, asigură acestei metode de studiu un domeniu larg de aplicabilitate.

Lucrarea 4

Determinarea punctului de echivalență și a concentrației soluțiilor de electroliți prin titrare conductometrică

În celula conductometrică se introduce un volum determinat din soluția de analizat. Celula este conectată în schema prezentată în figura II.29. Deasupra vasului se fixează biureta cu soluția de titrant (compoziția și concentrația acesteia, cât și compoziția și volumul soluției de analizat sunt indicate de cadrul didactic). În soluția de analizat se introduce și un agitator magnetic, care după montarea instalației se pune în funcțiune, urmând să se măsoare rezistența soluției de analizat. Momentul echilibrării ramurilor punții prezentată în figura II.29 se obține prin schimbarea poziției uneia din rezistențele punții cu ajutorul unor fișe montate pe capac, astfel încât să se obțină minimul de sunet în telefon. Reamintim că ramurile punții sunt constituite de rezistența soluției R_x, rezistența variabilă R_C, aleasă cu ajutorul fișelor, și două rezistențe R_1 și R_2, al căror raport se determină prin introducerea a două fișe în locașurile respective pe capacul punții, acest raport menținându-se constant în timpul efectuării titrării.

În cursul titrării, după adăugarea fiecărei porțiuni de titrant, se efectuează măsurarea rezistenței soluției prin metoda descrisă

mai sus. Valorile obţinute se înregistrează într-un tabel de forma:

Temperatura de lucru ...
Volumul soluţiei de analizat ...

Volumul de titrant adăugat	R_C	R_1/R_2	R_x	$\varkappa_{sol}$	Observaţii

Pe baza datelor din tabel se construieşte graficul dependenţei $\varkappa$ în funcţie de volumul de titrant adăugat, se determină poziţia punctului de echivalenţă şi se calculează concentraţia soluţiei de analizat cu relaţia:

$$V_x c_x = V_T c_T \tag{III.54}$$

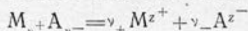
în care: V_x şi V_T reprezintă volumul soluţiei de analizat şi, corespunzător, volumul de titrant adăugat; c_x şi c_T — concentraţia soluţiei de analizat şi, respectiv, a soluţiei titrantului (în normalităţi).

Titrarea conductometrică a soluţiei de analizat se efectuează de două ori; prima dată — pentru determinarea aproximativă a poziţiei punctului de echivalenţă, a doua oară pentru determinarea exactă. Astfel se va efectua titrarea acidului (sau a bazei) tare sau acidului slab, a amestecului de acid (sau bază) tare şi acid slab şi a sărurilor. In toate cazurile sistemul de lucru, volumul soluţiei de analizat, soluţia de titrant şi concentraţia acesteia vor fi indicate de cadrul didactic.

Lucrarea 5

Determinarea solubilităţii şi a funcţiilor termodinamice de dizolvare a unei sări greu solubile prin metoda conductometrică

La dizolvarea unei sări greu solubile într-un solvent dat, se va stabili un echilibru între forma dizolvată şi cea nedizolvată:



$$M_{\nu_+}A_{\nu_-} = \nu_+ M^{z^+} + \nu_- A^{z^-}$$

care la o temperatură dată, va fi caracterizat de o constantă de disociere. Dependenţa constantei de disociere de temperatură este dată de ecuaţia van't Hoff. Din dependenţa de temperatură a constantei de disociere, se pot calcula o serie de funcţii termodinamice ale procesului de dizolvare, cum ar fi: energia liberă Gibbs, entalpia de dizolvare, entropia de dizolvare. Acest lucru poate fi folosit în studiul solubilităţii compuşilor greu solubili. Dependenţa solubilităţii de temperatură poate fi exprimată prin relaţia:

$$\frac{d\ln S}{dT}=\frac{\Delta H}{RT^2} \tag{III.55}$$

unde: ΔH — căldura de dizolvare; S — solubilitatea, care se identifică cu concentrația soluției saturate, mol/l. Forma integrală a ecuației (III.55) permite calcularea căldurii de dizolvare, în caz că sunt cunoscute solubilitățile S la două temperaturi, conform relației:

$$\ln\frac{S_{T_2}}{S_{T_1}}=\frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right] \tag{III.56}$$

Dacă vom considera sarea greu solubilă de forma MA, într-o soluție saturată a acestei sări, între sarea solidă și soluția saturată se stabilește echilibrul: $MA(s)=M^{+}+A^{-}$. Expresia constantei de echilibru pentru acest proces va fi de forma (III.37), în care a_{MA} va fi activitatea termodinamică a sării solide. La o temperatură dată, produsul $a_{M^+}a_{M^-}$ este constant și poartă numele de produs de solubilitate P_S, încât:

$$P_{S,\,MA}={}_{M^+}a_{A^-} \tag{III.57}$$

Considerând că la valori mici ale solubilității, factorii de activitate a anionilor și cationilor sunt egali cu unitatea, produsul de solubilitate poate fi definit în funcție de concentrațiile anionilor și cationilor din soluția saturată:

$$P_{S,\,MA}=c_{M^+}c_{A^-} \tag{III.58}$$

Experimental, inițial se va pregăti soluția saturată a unei sări greu solubile, mojarând o mică cantitate din aceasta, care se va introduce într-un flacon iodometric și se va spăla de două—trei ori cu apă distilată, pentru îndepărtarea impurităților ușor solubile. Apoi peste aceasta se introduc 100 ml apă bidistilată și, închizând flaconul, se agită continuu timp de 20 min. Suspensia obținută se filtrează, iar precipitatul se utilizează pentru prepararea soluției saturate. Se pregătește încă o probă de soluție saturată în același mod, suspensia obținută se filtrează peste precipitatul depus pe filtru. O astfel de filtrare evită formarea unei soluții suprasaturate a sării greu solubile.

Soluția obținută se introduce în celula pentru determinarea conductivității electrice, care se află în termostatul, a cărui temperatura este bine stabilită și se măsoară rezistența soluției. Precipitatului din flacon i se adaugă apă distilată și prin agitare continuă se introduce în termostatul reglat de această dată la o temperatură mai ridicată. Soluția cu precipitat se ține în termostat 20 min, se lasă să se depună precipitatul, iar soluția se introduce în vasul pentru determinarea conductivității electrice, măsurându-se rezistența soluției. Apoi se evaluează constanta vasului conductometric și conductivitatea apei, utilizată la prepararea soluțiilor saturate.

Conductivitățile apei se determină la temperaturile efectuării

măsurătorilor pentru soluția saturată, iar conductivitatea sării va fi:

$$\varkappa_{sare} = \varkappa_{sol} - \varkappa_{H_2O}$$

Conductivitatea echivalentă a soluției saturate a sării greu solubile se poate considera egală cu conductivitatea echivalentă limită, care se calculează cu relația (III.30). Apoi se calculează solubilitatea sării S, mol/l, pe baza relației:

$$S = \varkappa_{sare} \cdot 1000/\Lambda^0$$

Determinând solubilitatea la două temperaturi, se calculează funcțiile termodinamice de dizolvare: ΔH^0, ΔG^0 și ΔS^0.

Dacă s-au determinat solubilitățile la 3—4 temperaturi, calculele se pot efectua grafic. Se va construi graficul $\ln S = f(1/T)$ și din panta dreptei se va calcula ΔH^0. Se va construi graficul dependenței solubilității de temperatură.

Capitolul III.2

NUMERE DE TRANSPORT ALE IONILOR ÎN SOLUȚIE

III.2.1. Definirea numerelor de transport

In soluția de electrolit transportul cantității de electricitate este efectuat de ioni, fiecare tip de ioni transportând o cantitate definită de electricitate, în funcție de cantitatea ionilor de tip dat în soluție, de valența lor și viteza de deplasare în câmpul electric.

Datorită mobilității lor diferite, anionii și cationii nu participă în mod egal la transportul cantității de electricitate în soluție. Participarea ionilor la transportul electricității în soluție este caracterizată prin numerele de transport, introduse de Hittorf (1853). Numărul de transport al cationului sau anionului (t_+, t_-), dintr-un electrolit dat, reprezintă fracțiunea din cantitatea totală de electricitate transportată de cationi și, respectiv, de anioni, definindu-se prin relația:

$$t_i = \frac{q_i}{q} \qquad \text{(III.59)}$$

Dacă se ține cont de faptul că $q = It$, unde I este intensitatea curentului, iar t reprezintă timpul de electroliză, și de legea generală a electrolizei, se poate scrie:

$$t_i = \frac{I_i t}{It} = \frac{\frac{I_i t}{F}}{\frac{It}{F}} =$$

$$= \frac{\text{nr. de moli de echivalenți de ioni tip „i” transportați}}{\text{nr de faraday consumați în timpul electrolizei}} \qquad (III.60)$$

Cantitatea totală de electricitate consumată în timpul electrolizei, exprimată în faraday, mai poartă numele de pierdere faradaycă p_F. Pe baza relației (III.10), numărul de transport se mai poate defini astfel:

$$t_+ = \frac{i_+}{i} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \qquad (III.61)$$

și respectiv:

$$t_- = \frac{i_-}{i} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \qquad (III.62)$$

Pe baza relațiilor de definiție, se constată că în soluția unui electrolit binar $t_+ + t_- = 1$.

Dacă vom avea în vedere relația (III.60), se poate spune că pentru determinarea numerelor de transport este necesar să se cunoască cantitatea de specie ionică (în moli echivalenți) transportată la electrod și cantitatea totală de electricitate consumată în timpul electrolizei. Există următoarele metode de determinare a numerelor de transport: a) metoda Hittorf; b) metoda suprafețelor mobile; c) metoda bazată pe transformările care au loc în elementele galvanice de concentrație cu joncțiune lichidă; d) metoda bazată pe proprietățile de transport ale izotopilor radioactivi. Din aceste metode cel mai des utilizate sunt primele două.

III.2.2. Metoda Hittorf

Această metodă de determinare a numerelor de transport se bazează pe evaluarea experimentală a cantității de electricitate consumată în timpul electrolizei și a modificării conținutului de electrolit la electrozi. Celula de electroliză în care se află soluția de electrolit este împărțită în trei compartimente, prin membrane poroase, conform figurii III.5. Concentrația inițială a electrolitului va fi aceeași în toate compartimentele.

Să considerăm că ambii electrozi sunt constituiți din metalul M, corespunzător cationului ce intră în compoziția electrolitului MA din soluție. Prin disocierea electrolitului MA se formează ionii M^+

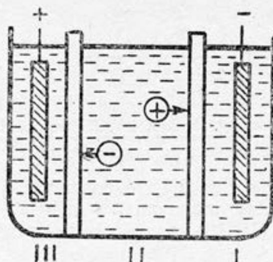


Fig. III.5. Reprezentarea schematică a instalației pentru determinarea numerelor de transport prin metoda Hittorf

și A^-, ale căror numere de transport t_+ și t_- dorim să le determinăm.

Dacă vom presupune că în timpul electrolizei s-a consumat o cantitate de electricitate egală cu un faraday, atunci cantitatea de ioni de tip i transportați la fiecare din electrozi se va defini conform relației (III.60) astfel:

nr. de moli de echivalenți M^+ transportați $= t_+$

nr. de moli de echivalenți A^- transportați $= t_-$

cationii deplasându-se la catod, iar anionii la anod, cum este prezentat și în figura III.5. De obicei se întocmește așa-numita schemă de bilanț electrodic, care pentru cazul considerat se prezintă astfel:

$p_F = 1$ F	Spațiul anodic compartiment III	Spațiul catodic compartiment I
1) Reacții la electrozi	$M = M^+ + 1$ e	$M^+ + 1$ e $= M$
2) Cantitatea de ioni transportați (moli de echivalenți)	$-t_+ + t_-$	$+t_+ - t_-$
3) Modificarea cantității: a) de ioni b) de electrolit	$(1-t_+)_{M^+} + (t_-)_{A^-}$ $+t_{-(MA)}$	$-(1-t_+)_{M^+} - t_{-A^-} -$ $-t_{-(MA)}$

Din schema de bilanț electrodic, se constată că în compartimentul anodic III va crește cantitatea de electrolit cu t_- moli de echivalenți, în timp ce în compartimentul catodic I, cantitatea de electrolit va scădea cu t_- moli de echivalenți, iar în compartimentul din mijloc II, cantitatea electrolitului nu se va modifica. Dacă vom nota cu

c_0 concentrația inițială molară a echivalentului electrolitului, mol/l, iar cu V_a și V_k volumele de soluție ale compartimentului anodic și, respectiv, catodic, atunci vom avea:

$$c_a = c_0 + \frac{t_-}{V_a} \quad \text{deci } t_- = \Delta c_a V_a \tag{III.63}$$

$$c_k = c_0 - \frac{t_-}{V_k} \quad \text{deci } t_- = -\Delta c_k V_k$$

În cazul când în timpul electrolizei se consumă o oarecare cantitate de electricitate p_F, numărul de transport se va defini ca fiind:

$$t_- = \frac{\Delta c_a V_a}{P_F} \quad \text{sau} \quad t_- = -\frac{\Delta c_k V_k}{P_F} \tag{III.64}$$

iar

$$t_+ = 1 - t_- \tag{III.65}$$

Dacă admitem că electroliza are loc într-o celulă de electroliză cu anod inert, atunci schema de bilanț electrodic se va prezenta sub forma:

$p_F = 1$ F	Spațiul anodic (+)	Spațiul catodic (−)
1) Reacții la electrozi	$A^- = A + 1\,e$	$M^+ + 1\,e = M$
2) Cantitatea de ioni transportați, moli de echivalenți	$+t_- - t_+$	$+t_+ - t_-$
3) Modificarea cantității: a) de ioni b) de electrolit	$-(1-t_-)_{A^-} - t_{+(M^+)}$ $-t_{+(MA)}$	$-(1-t_+)_{M^+} - t_{A^-}$ $-t_{-(MA)}$

În acest caz se constată scăderea cantității de electrolit atât în spațiul anodic, cât și în spațiul catodic, numerele de transport definindu-se prin relațiile:

$$t_+ = -\frac{\Delta c\, V_a}{P_F} \quad \text{și} \quad t_- = -\frac{\Delta c_k V_k}{P_F} \tag{III.66}$$

și ținând cont că $t_+ + t_- = 1$, se obține:

$$p_F = -\Delta c_a V_a - \Delta c_k V_k \tag{III.67}$$

Din ultima relație rezultă că în această variantă se pot obține numerele de transport, dacă se calculează modificarea de concentrație a electrolitului în spațiul anodic și spațiul catodic, nemaifiind

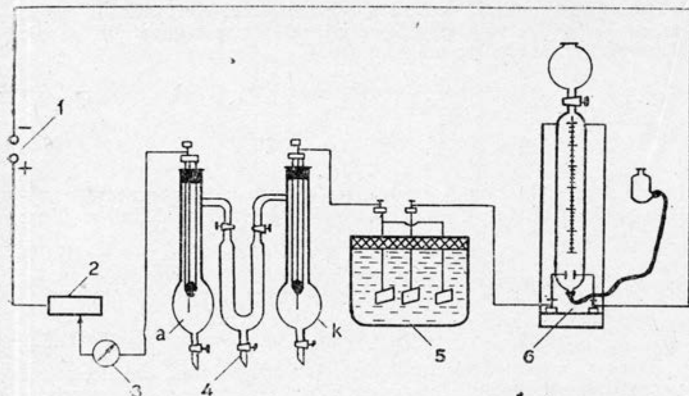


Fig. III.6. Instalație pentru determinarea numerelor de transport prin metoda Hittorf: *1* — sursă de curent; *2* — reostat; *3* — miliampermetru; *4* — electrolizor; *a* — compartimentul anodic; *k* — compartimentul catodic; *5* — coulometru gravimetric; *6* — coulometru de gaz

necesară determinarea cantității de electricitate consumate în timpul electrolizei, utilizând relațiile:

$$t_+ = \frac{\Delta c_a V_a}{\Delta c_a V_a + \Delta c_k V_k} \quad \text{și} \quad t_- = \frac{\Delta c_k V_k}{\Delta c_a V_a + \Delta c_k V_k} \qquad \text{(III.68)}$$

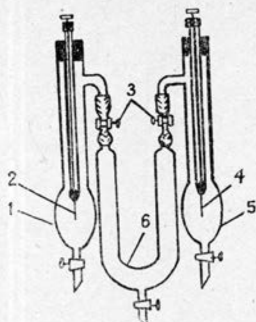
Pentru a obține rezultate reproductibile, se recomandă să se lucreze cu soluții suficient de diluate, iar la interfaza electrod/electrolit să nu aibă loc procese electrochimice secundare.

Instalația de laborator pentru determinarea numerelor de transport prin metoda Hittorf este prezentată în figura III.6.

Cantitatea de electricitate care se consumă în timpul electrolizei se măsoară cu coulometrul, dispozitiv ce se montează în serie cu electrolizorul. Coulometrul reprezintă o celulă de electroliză care permite determinarea masei sau volumului de substanță formată în urma unei reacții electrochimice cunoscute, pe baza legilor lui Faraday, în condițiile în care nu au loc și alte procese secundare. După metoda determinării cantității substanțelor ce se formează, coulometrele se împart în: gravimetrice, volumetrice sau cu gaz și titrimetrice.

Reprezentăm în figura III.7 electrolizorul, cu cele trei compartimente bine distincte:

1. Coulometrele gravimetrice sunt acele coulometre unde cantitatea de electricitate se determină pe baza variației masei electrodului în urma procesului de electroliză. Dintre acestea cel mai des utilizat este coulometrul gravimetric cu cupru, prezen-



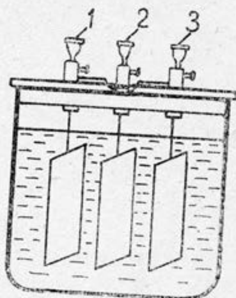


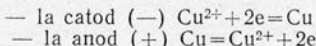
Fig. III.7. Electrolizor pentru determinarea numerelor de transport ale ionilor
Fig. III.8. Coulometrul gravimetric cu cupru: *1, 3* — anozi; *2* — catod

tat în figura III.8. Acesta este un electrolizor cu electrozi din cupru, imersaţi într-o soluţie de sulfat de cupru, acidulată cu acid sulfuric şi adaos de alcool etilic. Adăugarea acidului sulfuric împiedică formarea de oxid de cupru, iar a alcoolului etilic, formarea superoxizilor. La electrozi au loc următoarele procese:

— la catod (—) $Cu^{2+}+2e=Cu$
— la anod (+) $Cu=Cu^{2+}+2e$

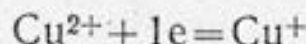
Se observă că are loc un transfer de cupru de la anod la catod, astfel electrolitul nu-şi modifică concentraţia.

Determinarea cantităţii de electricitate se va obţine pe baza masei de cupru m_{Cu} depuse la catod cu relaţia:



$$p_F=\frac{m_{Cu}\,(g)}{E_{Cu^{2+}}\,(g/mol)}=\frac{m_{Cu}\,(g)}{31{,}77} \qquad (III.69)$$

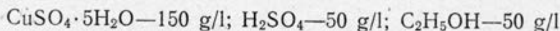
Exactitatea datelor obţinute cu acest coulometru este de 0,1—0,5%. Principala sursă de erori o constituie dizolvarea parţială a electrozilor de cupru în soluţia acidă, mai ales în prezenţa oxigenului din aer, formarea oxidului inferior de cupru pe baza reacţiei care poate avea loc la catod:



$$Cu^{2+}+1e=Cu^{+}$$

în soluţie neutră şi la densităţi mici de curent, şi, de asemenea, precipitarea cuprului la catod sub formă spongioasă la densităţi mari de curent. Pentru mărirea preciziei determinărilor coulometrului, se recomandă:

a) ca electrolit să se utilizeze soluţia de următoarea compoziţie:



$$CuSO_4\cdot 5H_2O\text{—}150\ g/l;\ H_2SO_4\text{—}50\ g/l;\ C_2H_5OH\text{—}50\ g/l$$

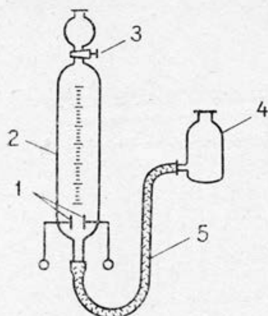


Fig. III.9. Coulometrul volumetric: *1* — electrozi; *2* — biuretă de sticlă; *3* — robinet; *4* — pâlnie de nivel; *5* — tub de cauciuc

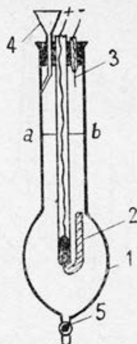
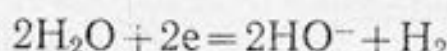


Fig. III.10. Coulometrul de titrare cu argint: *1* — vas de sticlă; *2* — anod de argint; *3* — catod; *4* — pâlnie; *5* — robinet

b) conducerea electrolizei la densități de curent la catod în limitele 20—200 A/m².

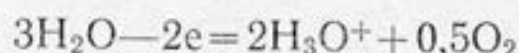
2. Coulometrele volumetrice sunt electrolizoare cu electrozi de platină sau de nichel imersați într-o soluție apoasă de acid sulfuric sau hidroxid alcalin. Un astfel de coulometru este prezentat în figura III.9. Cantitatea de electricitate se determină prin măsurarea volumului amestecului de oxigen și hidrogen rezultat în timpul electrolizei.

Coulometrul constă dintr-o biuretă gradată *2*, de obicei de 50 ml, la partea de jos a sa sunt cei doi electrozi *1*, și o pâlnie pentru stabilirea nivelului soluției de electrolit *4*. Ca soluție de electrolit se poate lua, de exemplu, o soluție de NaOH—20%. Prin intermediul tubului de cauciuc *5*, care face legătura dintre biuretă și pâlnie, se stabilește nivelul lichidului în biuretă astfel încât presiunea gazului să fie egală cu presiunea atmosferică. În timpul electrolizei la catod se degajă hidrogen, conform reacției:



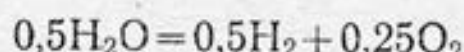
$$2H_2O+2e=2HO^-+H_2$$

iar la anod, oxigen:



$$3H_2O—2e=2H_3O^++0,5O_2$$

Astfel la trecerea unei cantități de electricitate de 1F în procesul electrolizei, la catod se va forma 0,5 moli de hidrogen, iar la anod 0,25 moli de oxigen, reacția globală corespunzând descompunerii apei:



$$0,5H_2O=0,5H_2+0,25O_2$$

Deci, la consumarea unui faraday de electricitate, se vor forma în condiţii normale de temperatură şi presiune:

$$0,5 \cdot 22,41 \text{ l } (H_2) + 0,25 \cdot 22,41 \text{ l } (O_2) = 16,81 \text{ l (amestec gazos)}.$$

La formarea unui litru de amestec gazos în coulometru (în condiţii normale de T şi p), se va consuma o cantitate de electricitate de:

$$\frac{1}{16,81} = 0,0595 \text{ (F/l)} \tag{III.70}$$

de unde rezultă că p_F va fi:

$$p_F = 0,0595 V_0 \tag{III.71}$$

în cazul când s-a format un volum V_0 de amestec gazos. Volumul amestecului gazos V, măsurat în condiţiile de lucru, se va aduce la condiţii normale V_0. De asemenea, se va avea în vedere că în coulometru nu se află apă pură, ci o soluţie de 20% NaOH a cărei presiune de vapori este mai mică cu 30% decât presiunea de vapori a apei la aceeaşi temperatură, încât presiunea gazului detonant din coulometru (amestecul H_2 şi O_2) va fi:

$$p = p_a - 0,3 p_s \tag{III.72}$$

unde: p_a — presiunea atmosferică; p_s — presiunea vaporilor saturaţi ai apei la temperatura de lucru. Aceasta va fi presiunea cu care se va calcula volumul V_0.

Pentru a mări exactitatea determinărilor cu coulometrul volumetric, se recomandă ca, înaintea fiecărei determinări, soluţia să fie saturată în hidrogen şi oxigen. În acest scop se ansamblează instalaţia din figura III.6, dar numai cu coulometrul volumetric, şi se trece un curent de 0,05 A timp de 5—10 min. Electroliza se conduce cu robinetul de la biuretă deschis (spre deosebire de determinările obişnuite, când acesta este închis).

3. În coulometrele titrimetrice, cantitatea de substanţă, care se formează în procesul de electroliză, se determină prin titrare. Din această categorie de coulometre menţionăm coulometrul de titrare al lui Kistiakovski, prezentat în figura III.10. El constă dintr-un vas de sticlă *1*, anod de argint *2* şi catod de platină *3*. Anodul de argint este sudat cu un fir de platină, care este introdus într-un tub de sticlă. Ambii electrozi şi pâlnia *4* se fixează în capacul vasului de sticlă.

În vasul de sticlă (1) se introduce soluţie de 10—20% KNO_3 ($\approx$3/4, corespunzător liniei *ab*). Deasupra soluţiei de KNO_3, se adaugă, cu mare atenţie, pentru a evita amestecarea soluţiilor, soluţie de HNO_3—0,5 n, prin intermediul pâlniei.

În procesul electrolizei anodul de argint se dizolvă, formând ioni Ag^+, iar la catod se degajă hidrogen. La terminarea electrolizei, toată soluţia se aduce, prin intermediul robinetului, într-un flacon cântărit în prealabil, care se va cântări din nou. Conţinutul de Ag^+ dizolvat se determină prin titrare cu soluţie de KCNS—0,02 n în

prezența alaunului feriamoniacal. Pentru analiză, se ia o cantitate de soluție de aproximativ 5 g, cântărită cu exactitate de 0,001 g. Pierderea faradaycă se calculează pe baza relației:

$$p_F = m \cdot V \cdot c \cdot 10^{-3} \quad \text{(III.73)}$$

unde: m — masa de soluție, g; V — volumul soluției de KCNS utilizat la titrarea unui gram de soluție, ml; c — concentrația soluției de KCNS, mol/l.

Pe lângă aplicabilitatea coulometrelor în scopul determinării numerelor de transport al ionilor, mai amintim utilizarea lor în chimia analitică pentru dozarea unor substanțe, în tehnologiile electrochimice la perfecționarea instalațiilor de electroliză, în galvanotehnică, pentru determinarea riguroasă a masei de substanță depusă.

Lucrarea 1

Determinarea numerelor de transport al ionilor din soluția de acid sulfuric

Se prepară soluția de H_2SO_4, a cărei concentrație se determină exact prin titrare cu o soluție de NaOH. Se va folosi instalația prezentată în figura III.6, soluția preparată introducându-se în electrolizorul *4*. Se pregătesc coulometrele (coulometrul volumetric și cel gravimetric cu cupru, sau cel titrimetric cu argint), pentru a începe procesul de electroliză. Se va cronometra timpul și se va citi valoarea intensității curentului pe miliampermetru.

După electroliză, în trei flacoane se introduc soluțiile din compartimentul din mijloc, din cel anodic și cel catodic ale electrolizorului *4* din figura III.6. Din fiecare flacon, după agitare, se iau probe până la 25 ml, care se titrează cu soluție de NaOH—0,05 n și se calculează cantitatea de acid din fiecare compartiment. Dacă conținutul de acid din compartimentul din mijloc s-a modificat sensibil față de conținutul inițial, determinarea nu este valabilă, deoarece în compartimentul din mijloc concentrația acidului trebuie să rămână constantă.

La electroliza soluției de acid sulfuric au loc următoarele procese: ionii SO_4^{2-} din spațiul catodic se deplasează la anod, dar aici se descarcă ionii hidroxil existenți în soluție, degajându-se oxigen, iar la catod din ionii H_3O^+, care se descarcă, degajându-se hidrogen. Transportul cantității de electricitate în soluție este realizat de ionii H_3O^+ și SO_4^{2-}.

Pe baza datelor experimentale, se va determina numărul de transport al ionului SO_4^{2-}, așa cum rezultă din schema de bilanț electrodic, care va fi prezentată în continuare, utilizând relația (III.64), când s-a determinat modificarea concentrației acidului

doar în unul din compartimente, iar p_F s-a determinat prin metoda coulometrică sau când experimental s-a stabilit modificarea concentrației acidului sulfuric atât în compartimentul anodic, cât și în compartimentul catodic. Numărul de transport al ionilor H_3O^+ se va afla pe baza relației (III.65).

Schema de bilanț electrodic se va prezenta astfel:

P_F=1 F	Spațiul anodic (+)	Spațiul catodic (—)
1) Reacții la electrozi	$HO^- - 1\,e = 1/4O_2 + 1/2H_2O$	$H_3O^+ + 1\,e = 1/2H_2 + H_2O$
2) Cantitatea de ioni transportați	$+t_{SO_4^{2-}} - t_{H_3O^+}$	$+t_{H_3O^+} - t_{SO_4^{2-}}$
3) Modificările cantităților a) de ioni	$+t_{SO_4^{2-}} + (1-t_{H_3O^+})_{H_3O^+}$	$-(1-t_{H_3O^+})_{H_3O^+} - t_{SO_4^{2-}}$
b) de electrolit	$-t_{SO_4^{2-}(H_2SO_4)}$	$-t_{SO_4^{2-}(H_2SO_4)}$

Se recomandă să se lucreze cu o soluție de acid sulfuric de concentrație 0,05 n, spălarea electrozilor cu amestec cromic și apoi cu apă înainte de electroliză, iar intensitatea curentului să fie de 20—40 mA și timpul de electroliză de 60—90 min.

Datele experimentale se vor prezenta într-un tabel de forma:

Temperatura de lucru ...

c_{O,H_2SO_4}
$V_a = \ldots$
$V_k = \ldots$

Nr. det.	I, A	t, s	c_a, mol/l	c_k, mol/l	Δc_a	Δc_k	p_F		t_-
							dir.	Cou	

În tabel se va trece valoarea p_F obținută direct (dir) pe baza intensității I și timpului t de electroliză, precum și cea obținută prin metoda coulometrică (Cou), în cadrul unei determinări făcându-se media valorilor.

Lucrarea 2

Determinarea numerelor de transport al ionilor din soluţia apoasă de clorură de potasiu

În acest caz, care diferă întrucâtva de cel prezentat în lucrarea III.5, determinarea numerelor de transport se realizează, determinând modificarea la electrod a conţinutului unei specii ionice din soluţia de analizat. Astfel, dacă vom conduce electroliza soluţiei apoase de KCl cu anod solubil, de exemplu din cadmiu, atunci va avea loc dizolvarea acestuia, iar la catod, degajarea de hidrogen. Transportul cantităţii de electricitate în acest caz se realizează, în principal, prin ionii K^+ şi Cl^-, deoarece conţinutul lor în soluţie este mult mai mare, decât concentraţia ionilor Cd^{2+} şi HO^- care se formează în timpul electrolizei.

În spaţiul anodic vor veni ionii Cl^- şi vor pleca ionii de K^+, deci cantitatea de ioni Cl^- în spaţiul anodic va creşte, iar a ionilor K^+ va scădea, însă electroneutralitatea soluţiei se menţine datorită compensării de către ionii rezultaţi în procesul de electrod.

Schema de bilanţ electrodic în acest caz se prezintă astfel:

P_F=1F	Spaţiul anodic (+)	Spaţiul catodic (−)
1) Reacţii la electrozi	$1/2Cd-1\,e=1/2Cd^{2+}$	$H_2O+1\,e=1/2H_2+HO^-$
2) Cantitatea de ioni transportaţi	$-t_{K^+}+t_{Cl^-}$	$+t_{K^+}-t_{Cl^-}$
3) Modificarea cantităţilor de ioni	$+(1-t_{K^+})_{cat}+t_{Cl^-}{}_{anioni}$	$+t_{K^+}+(1-t_{Cl^-})_{anioni}$

Se poate spune că modificarea cantităţii de electrolit în spaţiul anodic este de t_- moli de echivalenţi de cationi reprezentaţi de cationii rezultaţi la dizolvarea anodului (moli de echivalenţi de Cd^{2+}), din care se scad cei t^{K^+} moli de echivalenţi de ioni de potasiu care pleacă din spaţiul anodic. În spaţiul catodic, de asemenea, se poate spune că are loc o creştere a cantităţii de electrolit cu cei t_{K^+} moli de echivalenţi de ioni de potasiu care vin în spaţiul catodic şi t_+ moli de echivalenţi de anioni daţi de diferenţa anionilor formaţi în procesul de electrod (1 moli de echivalenţi de HO^-) şi anionii plecaţi din spaţiul catodic (t_{Cl^-}). Din această discuţie rezultă că avem posibilitatea să determinăm numărul de transport al ionului de clor t_{Cl^-}, dacă vom afla modificarea cantităţii ionilor Cl^- în spaţiul anodic sau numărul de transport al ionului de pota-

siu t_{K^+} în cazul determinării modificării cantității ionilor K^+ din spațiul catodic. Deci, relațiile de calcul vor fi:

$$t_{Cl^-} = \frac{\Delta c_{a(Cl^-)} V_a}{P_F} \quad \text{sau} \quad t_{K^+} = \frac{\Delta c_{K(K^+)} V_K}{P_F}$$

În determinarea experimentală a numerelor de transport în soluția de KCl este mai comod să se înlocuiască procesul catodic de degajare a hidrogenului cu procesul de precipitare a unui metal, de exemplu a cuprului. De aceea, în partea inferioară a spațiului catodic (celula din dreapta din figura III.7), se introduc o soluție saturată de $CuSO_4$ sau $Cu(NO_3)_2$ și un catod din cupru. După aceasta, cu clemele deschise, se introduce prin compartimentul din stânga al electrolizorului (figura III.7) soluție 0,5 n KCl până când se completează cantitatea de soluție necesară în tot volumul electrolizorului, după care se fixează anodul de cadmiu. Se recomandă ca timpul de electroliză să fie de circa 60 min la o intensitate de curent de 30—40 mA. Analiza soluțiilor inițiale și finale, după electroliză, din spațiul anodic, pentru determinarea conținutului ionilor de Cl^-, se realizează prin titrare cu soluție de $AgNO_3$ de concentrație 0,1 n, în prezență de cromat acid de potasiu. Pentru analiză se iau probe de soluție de masă egală cu 2—4 g. Pe baza datelor obținute, se calculează creșterea conținutului de Cl^- din spațiul anodic $\Delta c_{a(Cl^-)}$ și cu relația menționată anterior se calculează numărul de transport al ionilor Cl^- din soluția de KCl.

III.2.3. Metoda suprafețelor mobile

Această metodă de determinare a numerelor de transport a apărut mai târziu, dar este mai frecvent utilizată decât metoda Hittorf, fiind caracterizată de o mai mare precizie. Esența acestei metode constă în aceea că, prin trecerea unui curent electric, limita de separare intre două soluții ce conțin un ion comun se deplasează. Limita de separare între două soluții se vede clar în cazul când soluțiile sunt colorate diferit. În cazul când ambele soluții sunt incolore, dar au densități diferite, limita de separare rămâne distinctă datorită diferenței indicilor de refracție. Deplasarea ionilor se poate determina dacă se măsoară, de exemplu, cu ajutorul unui catetometru, distanța străbătută de limita de separare a soluției de electrolit analizat ce se află între soluțiile altor electroliți, care de obicei se numesc soluții indicatoare. Pentru ca limita de separare să rămână clară și după trecerea curentului electric, este necesar ca una din soluțiile indicatoare să conțină anion comun cu soluția de analizat, iar mobilitatea cationului său să fie mai mică decât a cationului soluției de analizat. Cealaltă soluție indicatoare

conține cation comun cu soluția de analizat, anionul său având mobilitatea mai mică decât a anionului soluției de analizat. In timpul electrolizei, sub acțiunea câmpului electric, suprafețele de separare se vor deplasa concomitent cu migrația ionilor. Distanțele parcurse vor depinde de mobilitatea cationilor și anionilor soluției de analizat, încât numerele de transport vor putea fi calculate pe baza relațiilor (III.61) și (III.62):

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{aa'}{aa' + bb'}; \; t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} = \frac{bb'}{aa' + bb'} \qquad \text{(III.74)}$$

Astfel, dacă în dispozitivul prezentat în figura III.11 se introduc soluțiile de CH_3COOK, KCl și LiCl, la limita de separare LiCl/KCl ionul K^+ se va deplasa mai repede decât ionul Li^+, deoarece $u_{Li^+} < u_{K^+}$, limita de separare *a* rămânând distinctă și după trecerea curentului electric *a'*, iar la limita de separare a soluțiilor KCl/CH_3COOK, ionul Cl^- se va deplasa mai repede decât ionul CH_3COO^-, întrucât $u_{CH_3COO^-} < u_{Cl^-}$, limita de separare *b* rămânând distinctă și după trecerea curentului electric *b'*.

Prin urmare, în cazul de mai sus, soluția de analizat este soluția de KCl, determinându-se t_{K^+} și t_{Cl^-}, în prezența soluțiilor indicatoare de LiCl și CH_3COOK.

Numărul de transport se poate determina prin deplasarea unei limite de separare, dacă se măsoară cantitatea de electricitate care trece prin sistem în timpul electrolizei. Astfel, dacă după un timp t limita de separare străbate distanța l, volumul, corespunzător va fi $V = ls$, unde s este secțiunea tubului. Considerând concentrația molară a echivalentului (concentrația normală) al electrolitului de analizat X, mol/l, atunci numărul de moli de echivalenți de electrolit transportați va fi cV. La intensitatea de curent I cantitatea totală de electricitate este It/F (faraday). Dacă l este distanța parcursă de cationi, atunci pe baza celor arătate, se va putea defini numărul de transport al cationilor prin relația:

$$t_+ = \frac{cVF}{It} \qquad \text{(III.75)}$$

Fig. III.11. Dispozitiv pentru determinarea numerelor de transport prin metoda suprafețelor mobile:
a, b — limite de separare; *a', b'* — limite de separare după trecerea curentului electric

Prin determinarea numerelor de transport pe baza deplasării unei limite de separare este necesar să se mențină intensitatea curentului constantă cu precizia de ±0,02 mA. Deoarece la deplasarea limitei de separare soluția de analizat este înlocuită de soluția indicator caracterizată de

o conductivitate electrică mai mică, tensiunea aplicată trebuie să crească treptat. Pentru a se obține rezultate exacte ale numerelor de transport, va trebui să se stabilească limitele modificării concentrației soluțiilor indicatoare, astfel ca tensiunea aplicată să nu scadă; ceea ce este prezentat în tabelul III.1.

În toate determinările experimentale, soluția de conductivitate electrică mai scăzută trebuie să se afle deasupra, încât căldura generată, datorită gradientului de tensiune mai ridicat, să încălzească puțin soluția. Ca urmare este înlăturată convecția și se menține o limită de separare distinctă. Intervalul concentrațiilor optime se folosește când:

a) soluțiile sunt diluate și difuzia este mică;

b) soluțiile analizate posedă conductivități echivalente ridicate, degajându-se o cantitate mică de căldură și limita de separare se menține bine distinctă.

Tabelul III.2. Concentrațiile optime, mol/l, ale soluțiilor indicatoare

Soluția de analizat	Soluții indicatoare:	
	LiA	CH_3COOMe
KCl 0,1	0,064÷0,070	0,070
KCl 0,2	0,125÷0,130	0,135÷0,140
NaCl 0,1	0,069÷0,081	0,070
HCl 0,1	0,040÷0,050	0,070
KNO_3 0,1	0,068	0,072
$NaNO_3$ 0,1	0,040÷0,041	0,072

Schema principială a instalației utilizate în determinarea numerelor de transport prin metoda suprafețelor mobile este prezentată în figura III.12. Instalația utilizată în acest scop constă din următoarele: sursa de curent continuu *1*, dispozitivul pentru determinarea numerelor de transport prin metoda suprafețelor mobile *2* de tipul celui prezentat în figura III.11, miliampermetrul *3*, reostatul *4* și întrerupătorul *5*.

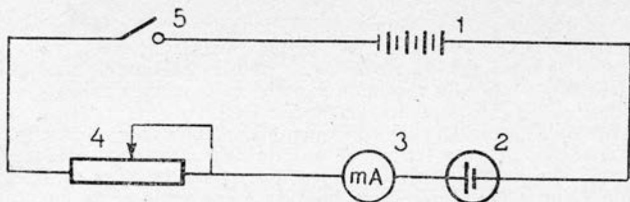


Fig. III.12. Schema principală pentru determinarea numerelor de transport prin metoda suprafeţelor mobile: *1* — sursă de curent continuu; *2* — dispozitivul pentru determinarea numerelor de transport prin metoda suprafeţelor mobile; *3* — miliampermetru; *4* — reostat; *5* — întrerupător

Lucrarea 3

Determinarea numerelor de transport prin metoda suprafeţelor mobile

Ca soluţie de analizat se vor lua, de exemplu, KCl de concentraţie 0,1 n şi soluţiile indicatoare corespunzătoare LiCl şi CH_3COOK de concentraţiile optime prezentate în tabelul III.2. Dispozitivul *2* din figura III.12 este introdus în termostat, se conectează instalaţia, stabilindu-se intensitatea curentului de 5—6 mA, care trebuie menţinută constantă în timpul determinării cu ajutorul reostatului *4*. Durata unei determinări este de 60 min, citirea pe catetometru efectuându-se din 10 în 10 min. Menţionăm că în cazul când secţiunea s a tubului nu este uniformă, atunci determinarea numerelor de transport se face calculând volumele V_+ şi V_- de deplasare a electrolitului analizat spre electrozi. Astfel:

$$t_+ = \frac{V_+}{V_+ + V_-} \quad \text{şi} \quad t_- = \frac{V_-}{V_+ + V_-} \qquad \text{(III.76)}$$

Datele experimentale şi cele calculate se vor prezenta sub forma:

Soluţia de analizat ...
Concentraţia ...
a) în spaţiul anodic ..., conc. ...
b) în spaţiul catodic ..., conc. ...
Intensitatea curentului I= ...
Gradientul de potenţial E= ...
Temperatura ... °C.

t, s	aa', mm	bb', mm	$aa'+bb'$	t_+	t_-	u_+	u_-

u_+ şi u_- se pot calcula utilizând (III.75).

Metoda suprafeţelor mobile permite determinarea numerelor de transport reale şi, de asemenea, vitezele absolute de mişcare ale ionilor, dacă este cunoscut gradientul potenţialului în soluţie. Prin această metodă se pot determina numerele de transport ale $KClO_3$, $KBrO_3$, $KClO_4$ etc. care prin metoda Hittorf este mai dificilă.

Capitolul III.3

TERMODINAMICĂ ELECTROCHIMICĂ

III.3.1. Tensiunea electromotoare a elementelor galvanice

La contactul a doi conductori electrici, care se deosebesc prin proprietăţile lor fizice sau chimice, va apărea o diferenţă de potenţial electric. Limita de separare între cei doi conductori, pe care o vom numi interfază, va prezenta proprietăţi caracteristice generate de interacţiunile ce au loc, conducând la modificări locale specifice. Diferenţa de potenţial, ce caracterizează interfaza, va fi dată de diferenţa potenţialelor electrice interne ale conductorilor:

$$\Delta\Phi_1^2 = \Phi_2 - \Phi_1 \qquad \text{(III.77)}$$

în care Φ_2 şi Φ_1 sunt potenţialele interne ale conductorului 2 şi, respectiv, ale conductorului 1.

Dacă se va forma un circuit din mai mulţi conductori aflaţi în contact, atunci diferenţele de potenţial apar la fiecare din interfaze, iar suma lor va constitui forţa sau tensiunea electromotoare E (t. e. m.) a circuitului:

$$E = \Delta\Phi_1^2 + \Delta\Phi_2^3 + \ldots + \Delta\Phi_{n-1}^{n} \qquad \text{(III.78)}$$

Dacă se ţine cont de relaţia (III.77), t. e. m. a circuitului dat, va fi diferenţa potenţialelor interne ale ultimului şi primului conductori ce intră în componenţa sa:

$$E = \Phi_n - \Phi_1 \qquad \text{(III.79)}$$

În cazul când acest circuit este constituit numai din metale, iar primul și ultimul conductori sunt din același metal, circuitul fiind întrerupt, nu se vor produce procese chimice și nu va apărea curent electric; t. e. m. a unui astfel de circuit este egală cu zero. Dacă măcar unul din conductorii circuitului este electrolit, t. e. m. a unui astfel de circuit întrerupt nu va mai fi zero. La închiderea circuitului va apărea un curent electric și la interfaza metal/electrolit vor avea loc procese chimice. Astfel de circuite se numesc galvanice. Partea circuitului galvanic care constă din electrolit (sau câțiva electroliți), în care sunt imersați doi electrozi metalici, poartă numele de element galvanic, celulă galvanică sau pilă electrică.

Diferența de potențial care definește t. e. m. a circuitului galvanic poate proveni din:

a) diferența de potențial ce apare la interfaza dintre două metale (diferența potențialelor de contact);

b) diferența de potențial ce apare la interfaza metal/electrolit (diferența potențialelor de electrod);

c) diferența de potențial ce apare la interfaza electrolit/electrolit (prezența potențialului de difuzie).

Mecanismul apariției diferenței de potențial în cele trei cazuri de mai sus este diferit, de aceea vom explica pentru fiecare caz în parte.

1. Diferența potențialelor de contact. Electronii «liberi» ai metalului pot părăsi rețeaua metalică; ca urmare a acestui fapt, pe suprafața metalului va apărea un potențial pozitiv, a cărui valoare depinde de natura metalului. Prin aceasta se explică diferența de potențial la contactul a două metale. Diferența de potențial la contactul a două metale apare datorită trecerii electronilor liberi dintr-un metal în altul. Deoarece nivelele energetice ale electronilor în metale nu sunt identice, din metalul unde acest nivel este mai ridicat, va trece în celălalt metal, unde nivelul energetic este mai scăzut, o cantitate mai mare de electroni decât în senes invers, în același interval de timp. Procesul trecerii dirijate a electronilor se întrerupe, când nivelele energetice ale acestora în ambele metale se egalează. Prin aceasta, metalul din care au plecat mai mulți electroni se va încărca pozitiv, iar celălalt, negativ. Diferența potențialelor de contact, de regulă, este mică și la determinarea t. e. m. a elementelor galvanice poate fi neglijată.

2. Diferența potențialelor de electrod. Apariția potențialelor de electrod este datorată unor procese destul de complexe, care decurg la interfaza metal/electrolit. Dacă metalul este imersat într-o soluție apoasă a unei săruri a sa, atunci ionii care se găsesc la suprafața rețelei cristaline a metalului, interacționând cu moleculele de apă, puternic polare, se hidratează. Legătura lor cu ceilalți ioni ai rețelei cristaline devine mai slabă și vor trece în stratul de soluție adiacent suprafeței metalului, energia lor cinetică dată de mișcarea termică fiind destul de ridicată. Concomitent, din soluție, vor trece pe metal ionii care posedă o energie cinetică sufi-

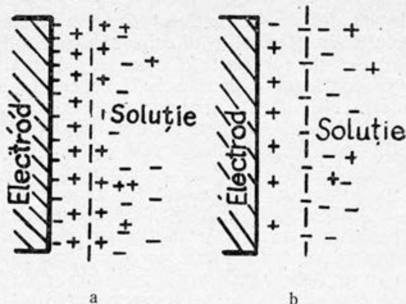


Fig. III.13. Prezentarea schematică a stratului dublu electric

cient de mare. Dacă viteza trecerii ionilor în soluție este mai mare decât viteza trecerii ionilor din soluție pe metal, atunci suprafața metalului se încarcă negativ, datorită excesului de electroni de pe suprafața metalică. Apare atracția electrostatică între electronii metalului și ionii care au trecut în soluție. Viteza trecerii ionilor în soluție scade, iar viteza trecerii ionilor pe metal, crește. La un moment dat vitezele vor deveni egale, stabilindu-se un echilibru dinamic la interfaza metal/soluție de electrolit, formându-se un strat cu proprietăți specifice, prezentat ın figura III.13, și care poartă numele de strat dublu electric (s. d. e.), caracterizat de o diferență de potențial electric.

Dacă viteza inițială a trecerii ionilor din soluție pe metal este mai mare decât viteza trecerii ionilor de pe metal în soluție, metalul se încarcă pozitiv, iar soluția de la suprafața metalului, negativ, datorită excesului de anioni. Ca urmare a interacțiunilor electrostatice, scade viteza trecerii ionilor din soluție pe metal și va crește viteza procesului invers. La un moment dat vitezele devin egale, se formează s. d. e. (figura III.13, *b*), caracterizat de o diferență de potențial, astfel s. d. e. conduce la apariția potențialului de electrod. Dacă viteza inițială de trecere a ionilor din soluție pe metal va fi egală cu viteza inițială a trecerii ionilor din metal în soluție, s. d. e. nu se formează. Totuși aceasta nu înseamnă că diferența de potențial la interfaza metal/electrolit va fi egală cu zero. La suprafața metalului se adsorb molecule de apă și dipolii săi vor conduce la apariția diferenței de potențial. Diferența de potențial poate fi datorată și adsorbției pe suprafața metalului a ionilor ce se găsesc în soluție. Chiar și în condițiile când la suprafața metalului nu sunt adsorbite molecule de solvent sau ioni, adică atunci când sarcina suprafeței metalului este egală cu zero, se observă o diferență de potențial la interfaza metal/electrolit, așanumitul potențial al sarcinii nule.

Potențialele de electrod se determină, în majoritatea cazurilor, pe baza t. e. m. a elementului galvanic.

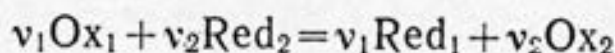
3. Potențialele de difuzie. Potențialul de difuzie apare la contactul a două soluții de electroliți diferiți sau a două soluții ale aceluiași electrolit, dar de concentrații diferite. Să analizăm procesul care are loc la contactul a două soluții ce conțin același electrolit, dar de concentrații diferite. La contactul soluțiilor ionii trec dintr-o soluție în alta. Viteza trecerii ionilor din soluția mai concentrată în soluția mai puțin concentrată va fi mai mare decât viteza trecerii ionilor în sens invers. Deoarece mobilitățile cationilor și anionilor sunt diferite, și numărul lor care trece inițial prin difuzie interfaza soluțiilor, va fi diferit. Dacă mobilitatea cationilor este mai mare, atunci un număr mai mare de cationi va trece în soluția mai puțin concentrată decât de anioni. În aceste condiții soluția mai puțin concentrată, la suprafața de separare se va încărca pozitiv, iar cea concentrată se va încărca negativ. Drept urmare, viteza de deplasare a cationilor va scădea, iar a anionilor va crește. După un anumit timp vitezele cationilor și anionilor devin egale și numărul celor care trec interfaza de separare a soluțiilor devine egal. Se formează un strat dublu electric, caracterizat de o diferență de potențial de difuzie sau potențial de difuzie, a cărui valoare este mică, de ordinul sutimilor de volt. Determinarea exactă a potențialului de difuzie este o problemă dificilă, deoarece valoarea sa depinde nu numai de compoziția și concentrația soluțiilor aflate în contact, dar și de alți factori, cum ar fi, de exemplu, forma vasului în care se află soluțiile. Din acest motiv în măsurătorile de t. e. m. este necesar ca potențialul de difuzie să fie adus la o valoare cât mai mică. Aceasta se realizează, utilizând puntea de sare între cele două soluții de electrolit, ea reprezentând o soluție concentrată a unei săi, a căror ioni posedă cam aceeași mobilitate (KCl, KNO_3).

Diferențele de potențial apar și ating valoarea de echilibru într-un timp foarte scurt de la stabilirea contactului diferiților conductori. La închiderea circuitului, electronii de la electrodul mai negativ trec, prin intermediul conductorului de legătură, la electrodul care posedă un potențial mai pozitiv. Cum cantitatea de electroni de la primul electrod va scădea, este perturbat echilibrul în s. d. e. și cationii de la primul electrod încep să treacă în soluție. Electronii, ajungând la al doilea electrod, formează cu cationii săi atomi neutri, ceea ce perturbă echilibrul s. d. e. la cel de-al doilea electrod, astfel cationii din soluție vor trece imediat la cel de-al doilea electrod. În acest fel au loc dizolvarea continuă a unui electrod și depunerea metalului pe celălalt electrod; electronii trec concomitent în porțiunea exterioară a circuitului, astfel elementul galvanic produce curent electric.

III.3.2. Termodinamica sistemelor electrochimice reversibile

Când potenţialele de contact sunt foarte mici, iar potenţialele de difuzie se reduc aproape la zero prin utilizarea punţii electrolitice (puntea de sare), t. e. m. a elementului galvanic se defineşte ca diferenţa potenţialelor de electrod. Având în vedere natura complexă a apariţiei potenţialului de electrod, valoarea acestora, implicit a t. e. m. a elementelor galvanice, nu se poate stabili pe baza mecanismului procesului de electrod, ci prin utilizarea funcţiilor termodinamice.

Celulele sau pilele galvanice sunt dispozitive de obţinere a energiei electrice direct din energia chimică. Dacă într-o celulă galvanică are loc reacţia:



$$\nu_1 Ox_1 + \nu_2 Red_2 = \nu_1 Red_1 + \nu_2 Ox_2$$

în care sunt implicaţi un număr n de electroni şi, având în vedere că reacţia decurge într-un sistem electrochimic, condiţia de echilibru va fi:

$$\Delta\overline{G} = 0 \qquad \text{(III.80)}$$

$\Delta\overline{G}$ fiind entalpia liberă electrochimică. Aceasta va depinde de temperatură, presiune, compoziţie sau gradul de avansare a reacţiei, dar şi de diferenţa de potenţial ce se creează între cei doi electrozi, adică de t. e. m. a elementului galvanic (celulei). Astfel

$$\Delta\overline{G} = \Delta G + nFE \qquad \text{(III.81)}$$

unde: ΔG — entalpia liberă ce caracterizează reacţia chimică din sistem; nFE — energia suplimentară care apare datorită interacţiunilor dintre particulele încărcate şi care în ultimă instanţă defineşte travaliul maxim produs în timpul funcţionării celulei. Deci, când sistemul electrochimic ce constituie elementul galvanic este la echilibru, conform relaţiei (III.80), obţinem:

$$\Delta G = -nFE \qquad \text{(III.82)}$$

sau:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} \qquad \text{(III.83)}$$

relaţii în care F este numărul lui Faraday, egal cu 96485 C. Din termodinamică se ştie că

$$\Delta G = -RT\ln K_a + RT\ln\frac{a_{Red_1}^{\nu_1}\, a_{Ox_2}^{\nu_2}}{a_{Ox_1}^{\nu_1}\, a_{Red_2}^{\nu_2}} \qquad \text{(III.84)}$$

în care: K_a — constanta de echilibru a reacţiei redox scrise anterior; a_{Red_1}, a_{Ox_1}, a_{Red_2}, a_{Ox_2} — activităţile termodinamice ale partici-

panţilor la reacţie. Prin împărţire la nF, relaţia (III.84) conduce la

$$E=\frac{RT}{nF}\ln K_a-\frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{Red_1}^{\nu_1}a_{Ox_2}^{\nu_2}}{a_{Ox_1}^{\nu_1}a_{Red_2}^{\nu_2}}. \qquad (III.85)$$

Conform uneia din formulele ecuaţiei Gibbs-Helmholtz:

$$\Delta G=\Delta H+T\left(\frac{\partial\Delta G}{\partial T}\right)$$

unde ΔH este efectul termic al reacţiei ce are loc în elementul galvanic dat. Ţinând cont de relaţia (III.82) sau (III.83), se obţine:

$$E=-\frac{\Delta H}{nF}+T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) \qquad (III.86)$$

în care $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$ este coeficientul de temperatură al t. e. m. a elementului galvanic. Relaţia (III.86) este deosebit de importantă, deoarece, cunoscând E şi $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$, se poate determina efectul termic al reacţiei ce are loc în celulă. Corelaţia dintre ΔG şi ΔH este determinată de semnul coeficientului de temperatură al t. e. m. Astfel, dacă $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P=0$, atunci t. e. m. a celulei nu depinde de temperatură; funcţionarea celulei are loc pe baza scăderii entalpiei, neavând loc schimb termic.

La valoare negativă a coeficientului de temperatură, t. e. m. a celulei scade o dată cu creşterea temperaturii, $T\Delta S<0$, adică travaliul electric devine mai mic decât efectul termic generat de reacţia chimică ce are loc în celulă, excesul de energie fiind preluat, sub formă de căldură, de mediu.

La valoare pozitivă a coeficientului de temperatură, t. e. m. a celulei creşte o dată cu creşterea temperaturii, $T\Delta S>0$, adică travaliul electric devine mai mare decât efectul termic al reacţiei. Energia este absorbită din mediul înconjurător, celula funcţionând cu absorbţie de căldură, în acest caz reacţia ce are loc în celula galvanică fiind endotermă. Valoarea coeficientului de temperatură se determină din dependenţa grafică a t. e. m. de temperatură, ceea ce va permite să se calculeze modificarea entropiei de reacţie:

$$\Delta S=-\left(\frac{\partial\Delta G}{\partial T}\right)_P=\left[\frac{\partial(nFE)}{\partial T}\right]_P=nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \qquad (III.87)$$

Dacă în relaţia (III.85) considerăm activităţile participanţilor la reacţie egale cu unitatea, atunci vom defini o t. e. m. standard E^0, care va fi:

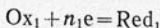
$$E^0=\frac{RT}{nF}\ln K_a \qquad (III.88)$$

iar expresia t. e. m. a celulei galvanice devine:

$$E=E^0-\frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{Red_1}^{\nu_1}\,a_{Ox_2}^{\nu_2}}{a_{Ox_1}^{\nu_1}\,a_{Red_2}^{\nu_2}} \tag{III.89}$$

relaţie ce reprezintă ecuaţia lui Nernst pentru calcularea **t. e. m.** a unui element galvanic.

Dacă vom considera procesul electrochimic de la electrod:



$$Ox_1+n_1e=Red_1$$

atunci, analog raţionamentului anterior:

$$-\Delta G_1=RT\ln K_{a_1}-RT\ln\frac{a_{Red_1}}{a_{Ox_1}\,a_e^{n_1}} \tag{III.90}$$

de unde:

$$\varepsilon=\frac{RT}{n_1F}\ln K_{a_1}-\frac{RT}{n_1F}\ln\frac{a_{Red_1}}{a_{Ox_1}\,a_e^{n_1}} \tag{III.91}$$

Deoarece activitatea electronilor este o mărime constantă, ecuaţia (III.91) capătă forma:

$$\varepsilon=\frac{RT}{n_1F}\ln\frac{K_{a_1}}{a_e^{n_1}}-\frac{RT}{n_1F}\ln\frac{a_{Red_1}}{a_{Ox_1}} \tag{III.92}$$

Primul termen al relaţiei (III.92) la o temperatură dată este o mărime constantă şi o vom nota cu ε^0:

$$\varepsilon^0=\frac{RT}{n_1F}\ln\frac{K_{a_1}}{a_e^{n_1}} \tag{III.93}$$

obţinând expresia:

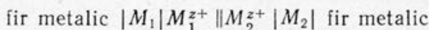
$$\varepsilon=\varepsilon^0-\frac{RT}{n_1F}\ln\frac{a_{Red_1}}{a_{Ox_1}} \tag{III.94}$$

care reprezintă ecuaţia lui Nernst pentru potenţialul de electrod. Prin urmare, potenţialul standard de electrod se va defini atunci când la o temperatură dată activităţile a_{Red} şi a_{Ox} sunt egale cu unitatea.

Potenţialul de electrod reprezintă t. e. m. a celulei galvanice constituite din electrodul standard de hidrogen şi electrodul al cărui potenţial dorim să-l aflăm. Conform recomandărilor IUPAC, semnul potenţialului de electrod se stabileşte în conformitate cu convenţia europeană. In convenţia europeană semnul potenţialului de electrod este condiţionat de polaritatea sa observată la instrumentul de măsură, atunci când determinarea se realizează cu electrodul standard de hidrogen. Deoarece semnul potenţialului de electrod, aşa cum se determină la aparatul de măsură, este invariant, iar entalpia liberă ΔG este bivariantă ca semn, în convenţia europeană trebuie ca totdeauna reacţia de echilibru pentru fiecare

din electrozii celulei reversibile să fie scrisă ca o reacţie de reducere. Deşi o formulare oarecum diferită faţă de cea a convenţiei europene o dă Comitetul Internaţional de Termodinamică şi Cinetică Electrochimică (CITCE) în 1967, şi în acest caz semnul potenţialului de electrod este acelaşi ca şi în convenţia europeană.

Conform convenţiei europene, elementul galvanic, utilizat în determinarea potenţialului unui electrod, este reprezentat prin scrierea electrodului standard de hidrogen (ESH) în stânga. Forma de reprezentare a unui element galvanic, conform recomandărilor CITCE, care se utilizează în prezent, este:



$$\text{fir metalic } |M_1|M_1^{z+} \| M_2^{z+}|M_2| \text{ fir metalic}$$

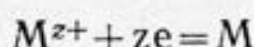
firul metalic fiind firul conductor de legătură din porţiunea exterioară a circuitului celulei. În reprezentarea elementului galvanic, bara verticală desemnează o interfază (fie metal/metal, fie metal/soluţie de electrolit), iar bara dublă, prezenţa punţii electrolitice.

III.3.3. *Tipuri de electrozi*

Un metal sau un semiconductor imersat într-o soluţie de electrolit poate defini un electrod.

Clasificarea electrozilor se face plecând de la natura chimică a substanţelor ce reprezintă formele Ox (oxidant) şi Red (reducător), care participă la procesele de electrod. Se disting următoarele specii de electrozi:

1. Electrozi de specia I, ce constau dintr-un metal imersat în soluţia ionilor proprii şi care sunt reversibili în raport cu cationul. La interfaza metal/soluţie de electrolit decurge procesul:



$$M^{z+} + ze = M$$

pentru care expresia potenţialului de electrod va fi:

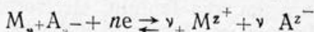
$$\varepsilon_{M^{z+}/M} = \varepsilon^0_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \qquad \text{(III.95)}$$

conform relaţiei (III.94). Dacă metalul se depune în stare pură, atunci $a_M = \text{const} = 1$ şi, prin urmare, expresia potenţialului de electrod pentru electrozii de specia I devine:

$$\varepsilon_{M^{z+}/M} = \varepsilon^0_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \qquad \text{(III.96)}$$

În această categorie intră şi electrozii amalgamaţi, pentru care activitatea metalului $a_M \neq 1$.

2. Electrozi de specia a II-a, care constau dintr-un metal acoperit cu o sare greu solubilă a sa, imersat într-o soluție de electrolit, ce conține un anion comun cu sarea ce acoperă metalul. Reacția reversibilă de electrod este asigurată în acest caz de către anioni. Considerând metalul M și sarea greu solubilă $M_{\nu_+}A_{\nu_-}$, procesul global de electrod se poate scrie:



$$M_{\nu_+}A_{\nu_-} + ne \rightleftarrows \nu_+ M^{z^+} + \nu_- A^{z^-}$$

unde $n = \nu_+ z_+ = \nu_- |z_-|$. Pentru stabilirea expresiei potențialului de electrod, de la procesul reversibil: $M^{z+} + z_+ e \rightleftarrows M$, pentru care:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0'}_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{z_+ F} \ln a_{M^{z+}}$$

având în vedere că

$$a_{M^{z+}} = \left(\frac{P_{S, M_{\nu_+} A_{\nu_-}}}{a^{\nu_-}_{A^{z-}}} \right)^{1/\nu_+}$$

se obține:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0'}_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{\nu_+ z_+ F} \ln P_{S, M_{\nu_+} A_{\nu_-}} - \frac{\nu_- RT}{\nu_+ z_+ F} \ln a_{A^{z-}} \tag{III.97}$$

unde $P_{S, M_{\nu_+} A_{\nu_-}}$ este produsul de solubilitate al sării greu solubile. La o temperatură dată primii doi termeni au valori constante și vor defini potențialul standard al electrolitului de specia a II-a ε^0, iar din condiția de electroneutralitate:

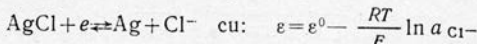
$$\nu_+ z_+ = \nu_- |z_-| \Rightarrow \frac{\nu_-}{\nu_+ z_+} = \frac{1}{|z_-|}$$

astfel încât expresia finală a potențialului de electrod pentru electrozii de specia a II-a va fi:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{|z_-| F} \ln a_{A^{z-}} \tag{III.98}$$

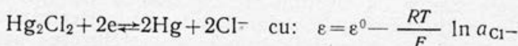
Drept exemplu de electrozi de specia a II-a putem menționa electrozii de referință:

1. electrodul de clorură de argint:



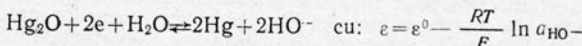
$$AgCl + e \rightleftarrows Ag + Cl^- \quad \text{cu:} \quad \varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

2. electrodul de calomel:



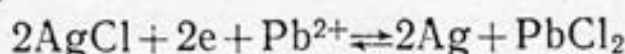
$$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Hg + 2Cl^- \quad \text{cu:} \quad \varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

3. electrodul de oxid de mercur:



$$Hg_2O + 2e + H_2O \rightleftarrows 2Hg + 2HO^- \quad \text{cu:} \quad \varepsilon = \varepsilon^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{HO^-}$$

3. Electrozi de specia a III-a, care prezintă mai mult interes teoretic decât practic, în acest caz, metalul se află în contact cu două săruri greu solubile. Ca exemplu: $Pb^{2+}|PbCl_2$, AgCl, Ag, unde are loc următorul proces de electrod:



$$2AgCl + 2e + Pb^{2+} \rightleftharpoons 2Ag + PbCl_2$$

constatându-se că la funcţionarea lanţului electrochimic în care se află şi un astfel de electrod, are loc transformarea sării mai puţin solubile în cea mai solubilă $(P_{s,\,AgCl} \ll P_{s,\,PbCl_2})$. Pentru stabilirea expresiei potenţialului de electrod, în acest caz ţinem cont că:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0'} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \tag{III.99}$$

şi în acelaşi timp că:

$$a_{Ag^+} = \frac{P_{s,\,AgCl}}{a_{Cl^-}}$$

iar

$$a_{Cl^-} = \sqrt{\frac{P_{s,\,PbCl_2}}{a_{Pb^{2+}}}}$$

şi, înlocuind în relaţia (III.99), rezultă:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0'}_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln P_{s,\,AgCl} - \frac{RT}{2F} \ln P_{s,\,PbCl_2} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}}$$

în care primii trei termeni, la o temperatură dată, vor avea o valoare constantă şi vor defini valoarea potenţialului standard a acestui electrod:

$$\varepsilon = \varepsilon^{0} + \frac{RT}{2F} \ln a_{Pb^{2+}} \tag{III.100}$$

4. Electrozi redox, în care electrodul este constituit dintr-un metal inert (platină, aur sau mercur) care nu participă la procesele de la electrod, fiind doar transmiţătorul de electroni între substanţele Ox şi Red. In general, un electrod redox poate fi reprezentat sub forma: Pt|Ox, Red, iar procesul ce are loc la electrod: $Ox + ze \rightleftharpoons Red$, cu

$$\varepsilon = \varepsilon^{0} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \tag{III.101}$$

Procesele care au loc la electrozii redox sunt mai complicate decât procesele simple de electrod ale electrozilor de specia I. Din acest motiv, evaluarea potenţialelor standard ale electrozilor redox întâmpină o serie de dificultăţi, cum ar fi: înlăturarea potenţialului de joncţiune lichidă, nesiguranţa cu privire la concentraţia reală a diferitelor specii prezente, din cauza disocierii incomplete, a formării de complecşi, precum şi a hidrolizei sărurilor prezente. In sfârşit, factorii de activitate au o influenţă importantă în deter-

minarea potențialului de electrod, așa cum reiese din considerațiile ce urmează.

In cazul simplu al unui sistem ce constă din doi ioni ce transportă sarcini diferite (de exemplu $[Fe(CN)_6]^{3-}$ și $[Fe(CN)_6]^{4-}$), desemnate prin Ox și Red, ecuația potențialului de electrod este dată de relația (III.101), în care, dacă vom avea în vedere că: $a_i = f_i c_i$, unde f_i este factorul de activitate, se obține:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{f_{Ox}}{f_{Red}} \qquad \text{(III.102)}$$

Folosind relația ce definește factorul de activitate al unei specii ionice obținute pe baza primei aproximări a teoriei Debye-Hückel:

$$\lg f_i = -z_i^2 h \sqrt{I} \qquad \text{(III.103)}$$

în care: z_i — sarcina ionului; I — tăria ionică a soluției; h — o constantă definită ca fiind:

$$h = 1{,}825 \cdot 10^6 (\varepsilon T)^{-3/2}$$

unde: ε — permitivitatea electrică relativă a mediului; T — temperatura absolută la care se află soluția. Prin înlocuire în relația (III.102), se obține:

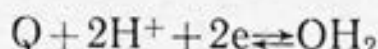
$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} + \frac{2{,}303\, RT}{zF} (z_{Red}^2 - z_{Ox}^2) h \sqrt{I} \qquad \text{(III.104)}$$

Pentru cele mai multe sisteme de oxido-reducere $z_{Red}^2 - z_{Ox}^2$ are valoare relativ mare (în exemplul considerat această diferență este egală cu 7), astfel valoarea ultimului termen din expresia potențialului de electrod devine considerabilă. Tăria ionică de asemenea va avea o valoare relativ mare chiar și în soluții diluate. S-a căutat să se elimine sau cel puțin să se reducă sursele de erori în evaluarea potențialului standard al electrozilor redox. Din acest motiv se utilizează săruri puternic disociate, cum ar fi perclorații (acolo unde este posibil) și se fac corecții pentru reacția de hidroliză. Semicelulele se construiesc astfel încât valoarea potențialului de difuzie să fie foarte mică și care să poată fi determinată la nevoie. Rezultatele se extrapolează la diluție infinită, pentru a evita corecțiile de activitate.

Valoarea potențialelor a electrozilor redox simpli se poate corela cu potențialele standard ale electrozilor de specia I prin regula lui Liuter. Pe această bază, de exemplu pentru sistemul $Pt|Cu^{2+}, Cu^+$, potențialul standard de electrod va fi:

$$\varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu^+} = 2\, \varepsilon^0_{Cu^{2+}/Cu} - \varepsilon^0_{Cu^+/Cu} \qquad \text{(III.105)}$$

Electrozii redox, caracterizați prin procese de electrod la care participă ionii de hidrogen, pot servi ca electrozi indicatori de pH. Un exemplu caracteristic este electrodul de chinhidronă, unde are loc reacția:



$$Q + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons QH_2$$

în care Q este chinona, iar QH_2 hidrochinona. La dizolvarea chinhidronei (amestec de chinonă și hidrochinonă), se formează un amestec echimolecular de chinonă și hidrochinonă, iar în soluții diluate se consideră $a_Q \approx a_{QH}$, încât expresia potențialului de electrod pentru electrodul de chinhidronă va fi:

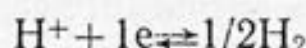
$$\varepsilon_Q = \varepsilon_Q^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_Q a_{H^+}^2}{a_{QH_2}} \qquad \text{(III.106)}$$

La temperatura de 25°C, expresia potențialului de electrod pentru electrodul de chinhidronă devine:

$$\varepsilon_Q = \varepsilon_Q^0 - 0{,}059\ \mathrm{pH} \qquad \text{(III.107)}$$

ceea ce indică o dependență liniară între ε și pH, pe această bază putându-se calcula pH-ul soluției, utilizând ca electrod indicator electrodul de chinhidronă.

Ca electrozi redox pot fi amintiți și electrozii gazoși. Electrodul gazos constă dintr-un metal inert (deseori platina sau platina platinată) peste care se suflă un gaz activ electrochimic. Moleculele de gaz se adsorb pe suprafața metalului, descompunându-se în atomi, iar atomii adsorbiți participă nemijlocit la reacția de electrod. Deoarece între moleculele fazei gazoase și atomii adsorbiți se stabilește echilibrul, la scrierea echilibrului de electrod, starea adsorbită, intermediară, este omisă. Ca exemplu de electrod gazos, reversibil prin cation, este electrodul de hidrogen, unde se stabilește echilibrul:



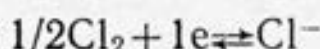
$$H^+ + 1e \rightleftharpoons 1/2H_2$$

care poate fi reprezentat: Pt, H_2 (g, p_{H_2}) $|a_{H^+}$ și al cărui potențial de electrod va fi:

$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} \qquad \text{(III.108)}$$

Electrodul standard de hidrogen (ESH), al cărui potențial de electrod este zero la orice temperatură, se caracterizează prin $a_{H^+} = 1$ și $p_{H_2} = 1$ atm.

Ca exemplu de electrod gazos, reversibil prin anion, poate servi electrodul de clor. Echilibrul ce se stabilește în acest caz este:



$$1/2Cl_2 + 1e \rightleftharpoons Cl^-$$

iar expresia potențialului de electrod va fi:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln p_{Cl_2} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \qquad \text{(III.109)}$$

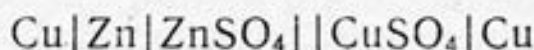
III.3.4. Celule galvanice

Celula galvanică, sau element galvanic, sau pilă galvanică cum mai este denumită, se poate defini ca fiind un ansamblu de doi electrozi, constituiţi din acelaşi metal sau din metale diferite. Diferenţa de potenţial ce apare între electrodul pozitiv şi cel negativ ale celulei galvanice va defini t. e. m. a acesteia:

$$E=\varepsilon_{+}-\varepsilon_{-} \tag{III.110}$$

Această diferenţă de potenţial este forţa care pune în funcţiune celula galvanică şi de aceea reprezintă măsura tendinţei de reacţie a celor doi electrozi ai săi. După natura reacţiilor ce au loc la electrozi, se disting:

a) Celule galvanice reversibile sau nepolarizabile, în care reacţia ce are loc în celulă poate fi inversată, prin creşterea sau scăderea infinitezimală a potenţialului peste sau sub valoarea tensiunii electromotoare de echilibru. O astfel de celulă este pila Daniell-Iacobi, care produce un faraday de electricitate, atunci când în soluţie trece un mol de echivalenţi gram de zinc la anod, iar la catod se depune un mol de echivalenţi gram de cupru. Dacă se inversează curentul prin aplicarea unei tensiuni exterioare şi se trece aceeaşi cantitate de electricitate, celula va reveni la starea iniţială. Celula Daniell-Iacobi conţine doi electrozi reversibili şi se reprezintă astfel:



$$Cu|Zn|ZnSO_4||CuSO_4|Cu$$

energia electrică producându-se pe baza reacţiei:



$$Zn+Cu^{2+}\rightleftharpoons Zn^{2+}+Cu$$

T. e. m. a acestei celule galvanice este dată de relaţia:

$$E=\left(\varepsilon^{0}_{Cu^{2+}/Cu}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Cu^{2+}}\right)-\left(\varepsilon_{Zn^{2+}/Zn}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Zn^{2+}}\right)+\Delta\varphi_{dif} \tag{III.111}$$

în care $\Delta\varphi_{dif}$ este potenţialul de difuzie ce apare între cele două soluţii, care la 25°C şi la concentraţii egale ale $CuSO_4$ şi $ZnSO_4$ este de aproximativ $-9{,}5\cdot10^{-5}$ V, o valoare mică, încât pe baza potenţialelor standard ale celor doi electrozi, în aceste condiţii se poate lua $E^0=1{,}10$ V.

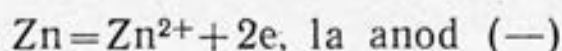
b) Celule galvanice ireversibile sau polarizabile, în care inversarea polarităţii electrozilor şi trecerea curentului electric nu mai aduc celula la condiţiile iniţiale. Ca exemplu poate servi pila Volta, reprezentată prin lanţul electrochimic:



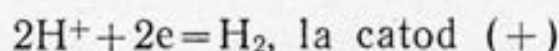
$$Cu|Zn|H_2SO_4|Cu$$

La trecerea unui faraday de electricitate prin pila Volta, va trece în soluţie un mol de echivalenţi de zinc şi se va elibera la electro-

dul de cupru un mol de echivalenţi de hidrogen, conform reacţiilor:

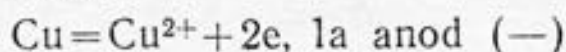


$$Zn = Zn^{2+} + 2e, \text{ la anod } (-)$$

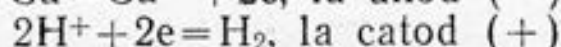


$$2H^{+} + 2e = H_2, \text{ la catod } (+)$$

Dacă se va schimba polaritatea electrozilor şi se va trece aceeaşi cantitate de electricitate, în soluţie va trece un mol de echivalenţi de Cu şi se va degaja la electrodul de Zn în mol de echivalenţi de H_2, conform reacţiilor:



$$Cu = Cu^{2+} + 2e, \text{ la anod } (-)$$



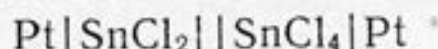
$$2H^{+} + 2e = H_2, \text{ la catod } (+)$$

prin urmare, curentul în sens invers nu a adus celula la condiţiile iniţiale.

Un alt criteriu de clasificare a celulelor galvanice l-ar constitui cauza ce creează diferenţa de potenţiali între cei doi electrozi ai celulei, din acest punct de vedere existând:

1. Celule galvanice chimice sunt acele celule galvanice constituite din doi electrozi diferiţi, de exemplu celula constituită din electrodul de calomel şi chinhidronă sau pila Daniell-Iacobi. În general, în aceste celule galvanice curentul electric se obţine pe baza reacţiei chimice ce are loc. E de menţionat că în cazul celulelor galvanice reversibile t. e. m. se determină din valoarea travaliului electric maxim realizat în reacţie ($W_e = zFE$).

2. Celule galvanice redox, care se formează prin imersarea a doi electrozi inerţi (de obicei din platină) în soluţii ce conţin agenţii oxidant şi reducător, constituind o celulă galvanică reversibilă. Spre exemplu menţionăm celula:

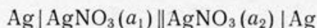


$$Pt|SnCl_2||SnCl_4|Pt$$

Combinând o serie de reacţii oxido-reducătoare, se poate construi un număr mare de celule galvanice redox. Inconvenientul constă în aceea că estimarea t. e. m. este aproximativă: în primul rând, din cauza imposibilităţii determinării exacte a potenţialului de difuzie şi, în al doilea rând, din cauza înlocuirii inevitabile a activităţii ionilor individuali în ecuaţia lui Nernst cu activităţile medii sau concentraţiile acestor ioni.

Punţile electrolitice utilizate în celulele galvanice atât pentru a separa componenţii activi ai săi, cât şi pentru a reduce potenţialele de difuzie, introduc, totuşi, un potenţial de joncţiune lichidă de valoare necunoscută, astfel că în măsurătorile de termodinamică electrochimică ele trebuie evitate. De asemenea punţile electrolitice sunt de nedorit în sistemele de baterii electrice. Din acest motiv la constituirea celulei galvanice se utilizează un conector adecvat, care să separe fizic cei doi electroliţi, conector ce trebuie să posede proprietăţi ion-selective. De obicei acesta este format dintr-un electrod metalic central (caz în care celula ce rezultă este o celulă dublă), fie dintr-o membrană ion-selectivă lichidă sau solidă.

3. Celule galvanice de concentrație, constau din doi electrozi ai aceluiași metal M, care se introduc în soluții ce conțin ionii metalului MA, de concentrații diferite. Ca exemplu:



$$Ag\,|\,AgNO_3(a_1)\,\|\,AgNO_3(a_2)\,|\,Ag$$

unde a_1 și a_2 sunt activitățile ionilor Ag^+ din soluțiile de $AgNO_3$ și $a_2 > a_1$. Valorile diferite ale activităților asigură existența diferenței de potențial între cei doi electrozi, ceea ce la închiderea circuitului conduce la apariția curentului electric. Funcționarea acestui element galvanic se bazează pe următoarele procese de electrod:

$Ag^+ + 1\,e = Ag$ la electrodul din dreapta,

$Ag = Ag^+ + 1\,e$ la electrodul din stânga.

Este evident că în celula galvanică nu se produce o reacție chimică propriu-zisă. Totuși funcționarea celulei galvanice va duce la scăderea activității ionilor de Ag^+ din soluția de $AgNO_3(a_2)$ și creșterea activității ionilor Ag^+ din soluția de $AgNO_3(a_1)$, astfel încât activitățile acestor ioni se vor egaliza. Sursa de energie electrică a acestor celule galvanice o va constitui travaliul maxim realizat la egalizarea izotermă a activităților. Deci acest proces are loc cu absorbție de căldură din mediul exterior, putând spune că sursa de energie electrică a celulei galvanice de concentrație o constituie căldura din mediul exterior. T. e. m. a celulei galvanice de concentrație se poate obține pe baza expresiei potențialului de electrod:

$$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \left(\varepsilon_2^0 + \frac{RT}{zF}\ln a_2\right) - \left(\varepsilon_1^0 + \frac{RT}{zF}\ln a_1\right) \qquad \text{(III.112)}$$

dar în acest caz: $\varepsilon_1^0 = \varepsilon_2^0$ și atunci:

$$E = \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_2}{a_1} \qquad \text{(III.113)}$$

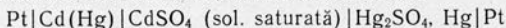
Celulele galvanice de concentrație pot fi obținute din doi electrozi ai aceluiași amalgam, dar de concentrații diferite și o soluție a metalului ce constituie amalgamul, din doi electrozi identici de specia I, a II-a sau a III-a, imersați în soluții de aceeași compoziție, dar de concentrații diferite, din electrozi gazoși identici, care funcționează la presiuni diferite ale gazelor.

Se deosebesc celule galvanice de concentrație fără transport, adică nu există interfaza a două soluții în celula respectivă, și celule galvanice de concentrație cu transport, când există o astfel de interfază. Celulele galvanice de concentrație formate din doi electrozi amalgamați, de concentrații diferite ale amalgamurilor, sau din doi electrozi gazoși, presiunile gazelor fiind diferite, conțin o soluție de electrolit și reprezintă celule galvanice de concentrație fără transport sau fără joncțiune lichidă. Putem menționa

următoarea celulă galvanică de concentrație fără transport: $Pt|Zn(a_1), (Hg)|ZnSO_4|Zn(a_2), (Hg)|Pt$, a cărei t. e. m. este:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_2}{a_1} \qquad \text{(III.114)}$$

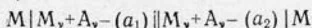
Printre celulele galvanice de concentrație fără transport o importanță deosebită o are celula reprezentată sub forma:



$$Pt|Cd(Hg)|CdSO_4 \text{ (sol. saturată)}|Hg_2SO_4, Hg|Pt$$

care stă la baza construirii elementului standard Weston, a cărui t. e. m. este foarte stabilă și prezintă un coeficient mic de temperatură, motiv pentru care se utilizează în calitate de standard în măsurătorile potențiometrice.

O celulă galvanică de concentrație cu transport, sub formă generală, poate fi reprezentată astfel:



$$M|M_{\nu+}A_{\nu-}(a_1)\|M_{\nu+}A_{\nu-}(a_2)|M$$

unde cei doi electrozi de specia I sunt reversibili prin cationii M^{z+}.

Lucrarea 1

Determinarea tensiunii electromotoare a unui element galvanic

Tensiunea electromotoare a unui element galvanic este o mărime termodinamică ce caracterizează sistemul electrochimic aflat la echilibru, astfel determinarea sa este necesar să se realizeze în absența curentului electric. Practic aceasta are loc în condițiile în care intensitatea curentului în circuitul elementului galvanic este atât de mică încât nu va deplasa sensibil starea de echilibru.

T. e. m. a unui element galvanic se poate determina direct cu ajutorul unui voltmetru cu rezistență internă foarte mare (10^7—$10^{12}\Omega$). În acest caz se măsoară, de fapt, tensiunea la bornele pilei și nu t. e. m., deoarece pila debitează un curent în timpul determinării. În prezent o largă utilizare au căpătat voltmetrele catodice caracterizate pe o rezistență de intrare foarte mare (10^9—$10^{12}\Omega$). Prin conectarea elementului galvanic la un astfel de voltmetru, prin circuit, vor trece curenți foarte mici, care, practic, nu scot sistemul din starea de echilibru.

O altă metodă de determinare a t. e. m. este metoda compensației, când curenții ce pot exista în circuitul elementului galvanic sunt puși în evidență prin sensibilitatea unui instrument de zero (galvanometru). De fapt la momentul compensației, tensiunea exterioară compensează tensiunea elementului galvanic, astfel curentul din circuitul în care se află și elementul galvanic este egal cu zero, conform indicației galvanometrului. Schema de principiu

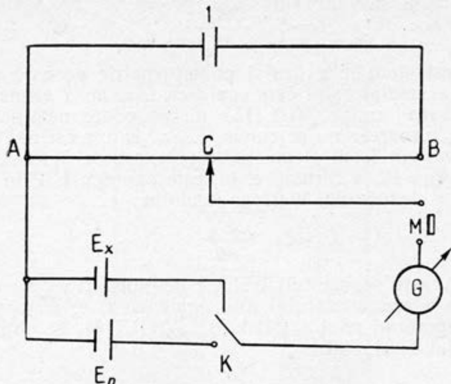


Fig. III.14. Schema de principiu pentru determinarea t. e. m. prin metoda compensației: *1* — acumulator (sursă de curent continuu); *AB* — fir potențiometric; *G* — galvanometru; E_n — elementul Weston; E_x — elementul de studiat; *K* — întrerupător; *C* — contactul mobil; *M* — întrerupătorul Morse

pentru determinarea t. e. m. prin metoda compensației este prezentată în figura III.14.

Dispozitivul de compensație constă dintr-o sursă de curent continuu (acumulatorul *1*), a cărei tensiune poate fi culeasă pe firul potențiometric *AB*, galvanometrul *G* de sensibilitatea 10^{-6}A, elementul Weston E_n, elementul de studiat E_x, întrerupătorul *K*, contactul mobil *C* și întrerupătorul Morse *M*. Acumulatorul *1* este instalat la capetele firului *AB*. Cu ajutorul întrerupătorului Morse *M*, de pe firul potențiometric *AB* se poate culege o tensiune cuprinsă între zero și tensiunea acumulatorului E_{ac} prin intermediul contactului mobil *C*. Tensiunea acumulatorului este opusă t. e. m. a elementului galvanic conectat la dispozitivul de compensație, deoarece conectarea atât a acumulatorului, cât și a elementului se realizează la aceeași polaritate. Deplasând contactul *C* de-a lungul firului *AB*, prin apăsarea intrerupătorului Morse *M*, se poate găsi o astfel de poziție, la care căderea de tensiune a acumulatorului pe porțiunea *AC* să fie egală cu t. e. m. a elementului de studiat. Pentru a stabili exact punctul de compensare, este necesară deplasarea contactului la dreapta și la stânga cu 1 mm față de punctul de compensație aflat. Prin aceasta, acul galvanometrului trebuie să devieze de la poziția zero cu aceeași valoare (aproximativ 1—3 diviziuni) într-o parte și cealaltă. In momentul compensării, galvanometrul arată absența curentului electric, iar t. e. m. a elementului va fi:

$$E_x = E_{ac}\,\frac{AC_x}{AB} \tag{III.115}$$

unde AC_x este lungimea firului potențiometric pe care căderea de tensiune a acumulatorului este egală cu t. e. m. a elementului galvanic. Pe baza ecuației (III.115) nu se poate nemijlocit calcula valoarea E_x, deoarece nu se cunoaște E_{ac}. Din acest motiv, în rețea se va conecta, în locul elementului galvanic de studiat, elementul normal Weston E_n, a cărui t. e. m. este cunoscută. Prin compensarea t. e. m. a elementului Weston, se obține:

$$E_n = E_{ac}\,\frac{AC_n}{AB} \tag{III.116}$$

în care AC_n este segmentul firului potențiometric, pe care căderea de tensiune a acumulatorului este egală cu t. e. m. a elementului Weston. Raportând relația (III.115) la (III.116), se obține t. e. m. a elementului de studiat:

$$E_x = E_n\,\frac{AC_x}{AC_n} \tag{III.117}$$

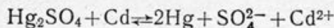
unde E_n/AC_n reprezintă valoarea diviziunii firului potențiometric. Modificarea tensiunii acumulatorului influențează valoarea diviziunii, de aceea în timpul determinărilor este necesar ca ea periodic să se verifice.

Pentru măsurarea t. e. m. a elementelor galvanice, după cum s-a arătat anterior, în schema de compensație se utilizează, în calitate de etalon, de regulă, elementul Weston. Unul din electrozii elementului Weston este constituit din amalgam de cadmiu (12,5% Cd), care se află în contact cu o soluție apoasă saturată de $CdSO_4$, în calitate de electrolit. Al doilea electrod este format din mercur și sulfat de mercur(I) solid în soluție de sulfat de cadmiu, conform figurii III.15.

Reprezentarea convențională a elementului Weston este următoarea:

(—)Cd(12,5%), (Hg)|$3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ (saturată)|Hg_2SO_4(s),Hg(+)

T. e. m. a acestui element este de o reproductibilitate foarte bună și caracterizată de un coeficient de temperatură mic, ceea ce permite utilizarea elementului Weston în calitate de standard în măsurătorile potențiometrice. Reacția care are loc în elementul Weston poate fi scrisă sub forma:



$$Hg_2SO_4 + Cd \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-} + Cd^{2+}$$

iar t. e. m. se poate calcula cu relația:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F}\ln\frac{a_{Hg}^2\, a_{SO_4^{2-}}\, a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd}\, a_{Hg_2SO_4}}$$

Considerând activitățile fazelor solide constante și egale cu unitatea, t. e. m. a elementului Weston devine:

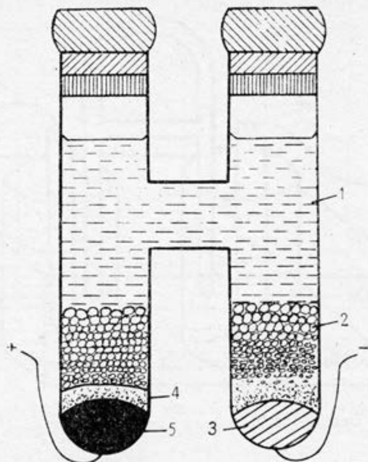


Fig. III.15. Elementul Weston: *1* — soluție de $CdSO_4$; *2* — cristale de $CdSO_4 \times$ $\times 8/3H_2O$; *3* — amalgam de cadmiu; *4* — cristale de Hg_2SO_4; *5* — mercur

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{CdSO_4} \qquad \text{(III.118)}$$

La 20°C t. e. m. a elementului Weston este egală cu 1,01864 V. In intervalul 0÷40°C, dependența t. e. m. a elementului Weston de temperatură este dată de expresia:

$$E = E_{20} - 4{,}06 \cdot 10^{-5}(t-20) - 9{,}5 \cdot 10^{-7}(t-20)^2 + 10^{-8}(t-20)^3 \qquad \text{(III.119)}$$

unde: t — temperatura elementului; °C; E_{20} — t. e. m. la 20°C.

La determinarea t. e. m. este necesar să se respecte următoarele: a) conectarea circuitului prin intermediul întrerupătorului Morse trebuie să fie de scurtă durată, deoarece funcționarea mai îndelungată conduce la modificarea t. e. m. ca urmare a încălcării echilibrului electrochimic; funcționarea îndelungată a elementului Weston poate cauza distrugerea sa; b) clemele electrozilor să nu vină în contact cu soluțiile; c) să se verifice după câteva determinări de t. e. m. ale elementului galvanic de studiat constanța t. e. m. a acumulatorului cu elementul Weston. Modificarea indicațiilor prin verificarea acumulatorului dovedește prezența unui contact necorespunzător.

Inainte de punerea în funcțiune a dispozitivului de compensa-

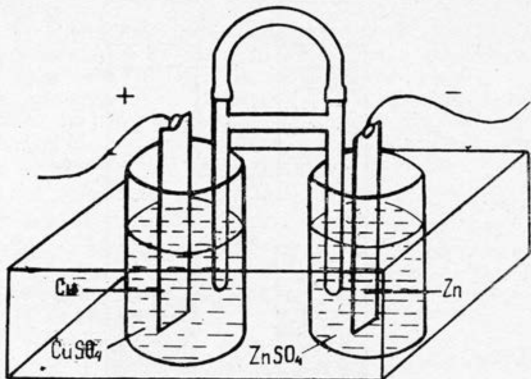


Fig. III.16. Pila Daniell-Iacobi

ție, trebuie verificate polaritatea și conectarea corectă a elementului galvanic în studiu și contactele acumulatorului. De urmărit ca în puntea electrolitică să nu fie bule de aer, deoarece prin aceasta se va încălca contactul dintre soluții.

Ca aplicație practică a determinării t. e. m. se va utiliza pila Daniell-Iacobi, menționată anterior. Această pilă galvanică este constituită dintr-o plăcuță de cupru, imersată într-o soluție de sulfat de cupru(II), și o plăcuță de zinc, imersată într-o soluție de sulfat de zinc. Unirea celor două soluții de electroliți se realizează prin intermediul unei punți electrolitice (figura III.16), pentru evitarea potențialului de difuzie. Plăcuța de cupru, înainte de a fi imersată în soluție, se curăță cu șmirghel, se spală cu apă distilată și se acoperă electrolitic cu cupru; electrodul de zinc se amalgamează prin imersarea sa câteva secunde în soluție de nitrat de mercur(I), se pune pe ea o picătură de mercur și se șterge cu hârtie de filtru până la acoperirea uniformă a suprafeței electrodului cu amalgam de zinc. Prin aceasta potențialul nu se modifică, deoarece prin prezența simultană a două metale potențialul este determinat de valoarea potențialului metalului mai puțin nobil (în cazul dat de zinc). Într-un pahar se toarnă soluție de sulfat de cupru(II), iar în altul, soluție de sulfat de zinc, astfel încât jumătate din suprafața electrozilor să fie imersată în lichid; după introducerea electrozilor se fixează puntea electrolitică. Se obține elementul galvanic, care se conectează la dispozitivul de măsurare, adică la voltmetrul cu rezistență internă mare, obținându-se direct t. e. m., sau la dispozitivul de compensație prezentat anterior. Se va determina t. e. m. a elementului Daniell-Iacobi la diferite concentrații

ale soluţiilor. Datele obţinute se vor trece într-un tabel de forma:

c_{CuSO_4}, mol/kg	c_{ZnSO_4}, mol/kg	AC_n	AC_x	E_{comp}	E_{dir}	E_{Nernst}	Erorile de măsurare
0,005	0,005						
0,01	0,01						
0,05	0,05						
0,005	0,05						

Datele obţinute se vor compara cu valorile calculate conform ecuaţiei lui Nernst, ştiind că pentru elementul dat:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{m_{Cu^{2+}}}{m_{Zn^{2+}}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{Cu^{2+}}}{\gamma_{Zn^{2+}}} \qquad \text{(III.120)}$$

unde cu m_i am notat molalităţile, iar cu γ_i factorii molali de activitate. Deoarece pentru electroliţii simetrici, factorii de activitate ai ionilor individuali se pot lua egali cu factorii de activitate medii ai electrolitului din care provine ionul şi care se găsesc pentru o serie de electroliţi tabelaţi (tabelul III.3), pe baza măsurătorilor lui E la valori $m_{Cu^{2+}} = m_{Zn^{2+}}$, se poate calcula E^0 cu relaţia:

$$E^0 = E - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\gamma_{\pm(CuSO_4)}}{\gamma_{\pm(ZnSO_4)}} \qquad \text{(III.121)}$$

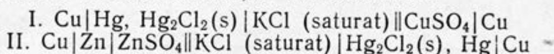
Determinările se efectuează la 25°C (instalaţia de lucru se termostatează), iar pentru t. e. m. standard se va întocmi tabelul:

c_{ZnSO_4}, mol/kg	c_{CuSO_4}, mol/kg	$\gamma_{\pm(ZnSO_4)}$	$\gamma_{\pm(CuSO_4)}$	E, V	E^0_{exp}

Valoarea medie E^0_{exp} se compară cu valorile tabelate $E^0_{tab.}$. Efectuând măsurătorile t. e. m., E, în soluţii de diferite concentraţii şi calculând E^0 conform relaţiei (III.121), se poate estima eroarea introdusă în calculul lui E^0 datorită prezenţei totuşi a unui poten-

țial de difuzie dat de diferența de concentrație în elementul galvanic constituit.

Pentru măsurarea potențialului de electrod a electrozilor de cupru și zinc se utilizează electrodul standard de calomel (ESC), constituindu-se următoarele lanțuri electrochimice:



I. $Cu|Hg, Hg_2Cl_2(s)|KCl$ (saturat)$\|CuSO_4|Cu$

II. $Cu|Zn|ZnSO_4\|KCl$ (saturat)$|Hg_2Cl_2(s), Hg|Cu$

Tabelul III.3. Factorii de activitate medii ai ionilor în soluțiile de $CuSO_4$ și $ZnSO_4$.

c, mol/kg	γ_{CuSO_4}	γ_{ZnSO_4}
0,001	0,74	0,70
0,005	0,53	0,48
0,01	0,41	0,39
0,05	0,20	0,20
0,1	0,16	0,15

T. e. m. a primului lanț electrochimic este foarte mică, de aceea pentru măsurarea exactă a sa este necesar să se conecteze în serie elementul Weston. Astfel se măsoară t. e. m. globală, din care scăzând t. e. m. a elementului Weston, se obține valoarea t. e. m. E_1, din care se calculează potențialul de electrod:

$$E_1 = \varepsilon_{Cu^{2+}/Cu} - \varepsilon_{cal} \Rightarrow \varepsilon_{Cu^{2+}/Cu} = E_1 + \varepsilon_{cal}$$

Pentru al doilea lanț electrochimic, t. e. m. E_2 este suficient de mare și conectarea elementului Weston nu mai este necesară. În acest caz vom avea:

$$E_2 = \varepsilon_{cal} - \varepsilon_{Zn^{2+}/Zn} \Rightarrow \varepsilon_{Zn^{2+}/Zn} = \varepsilon_{cal} - E_2$$

Putem concluziona că în lucrarea dată se vor urmări:

a) determinarea t. e. m. a elementului Daniell-Iacobi la diferite concentrații (activități) ale electroliților;

b) determinarea t. e. m. standard a elementului Daniel-Iacobi și influența difuziei asupra valorii acestuia;

c) determinarea potențialelor de electrod ale electrozilor de cupru și zinc, utilizând ca electrod de referință electrodul de calomel;

d) compararea diferențelor potențialelor de electrod pentru concentrațiile corespunzătoare ale electroliților, cu valorile calculate pentru t. e. m. a elementului Daniell-Iacobi;

e) estimarea erorii determinărilor.

Datele obținute se trec în tabelul:

Elementul	c_{electr}, mol/kg	E dir.	AC_n	AC_x	E comp.	γ_{cal}	γ_{calc}	Erorile de măsurare
I	0,005 0,05							
II	0,005 0,05							

Lucrarea 2

Determinarea dependenței de temperatură a t.e.m. a celulei galvanice și calcularea funcțiilor termodinamice ale reacției ce are loc în celulă

In lucrarea de față se constituie un element galvanic a cărui t. e. m. se determină la diferite temperaturi, se calculează coeficientul de temperatură al elementului galvanic, precum și funcțiile termodinamice ce caracterizează reacția chimică care are loc în elementul galvanic constituit.

Se va construi elementul galvanic în componența căruia va fi electrodul de clorură de argint, cuplat cu un electrod de zinc. Electrodul de clorură de argint poate fi obținut prin sudarea unui fir de argint cu o plăcuță de argint de 2÷3 mm×30 mm, pe care se depune AgCl pe cale termică sau electrochimică. Firul de argint se introduce într-un tub de sticlă care se sudează. AgCl se dizolvă în soluție concentrată de KCl, de aceea la pregătirea electrodului de clorură de argint este necesar să se satureze soluția de KCl cu AgCl.

Pentru pregătirea electrodului de zinc, se ia o bară de zinc care se fixează într-o ramă de teflon, prevăzută la partea superioară cu un locaș sub formă de miez șlifat, iar în partea inferioară bara iese din rama de teflon cu 2—3 cm, astfel încât suprafața liberă a barei de zinc să fie de 1—2 cm^2. Aceasta se curăță cu șmirghel, se spală cu alcool și apă bidistilată, după care, timp de 5—10 secunde se imersează în soluție de $Hg_2(NO_3)_2$. Suprafața de zinc se amalgamează uniform cu picăturile de mercur care se obțin, cu

ajutorul unei plăcuţe de sticlă cu asperităţi. Presiunea de vapori a mercurului deasupra amalgamului saturat de zinc este foarte scăzută, de aceea amalgamarea electrodului de zinc nu necesită măsuri speciale de protecţie. Întrucât are loc formarea unei soluţii saturate de zinc în mercur, activitatea termodinamică a zincului în amalgam nu diferă de activitatea zincului metalic.

Electrozii astfel pregătiţi se introduc într-o celulă adecvată, în care se toarnă o soluţie de $ZnCl_2$ de concentraţie 0,01 m (sau pe care o va indica cadrul didactic) până la imersarea completă a suprafeţelor metalice. Celula se introduce în termostat. Înainte de începerea determinărilor, prin soluţie se trece timp de 15—20 min un gaz inert. Se determină t. e. m. a elementului galvanic constituit, la diferite temperaturi, care diferă între ele cu 5—7°C în intervalul de 20—50°C. Termostatarea se realizează menţinând celula în termostat, la temperatura stabilită, 25—30 de min înainte de a începe determinările. Apoi se măsoară t. e. m., aşa cum este descris în lucrarea 1, de câteva ori la intervale de 5—6 min. Precizia de măsurare a t. e. m. va trebui să fie de ±0,1 mV. Se vor determina t. e. m. la, cel puţin, patru temperaturi din domeniul 20—50°C. Pe baza datelor obţinute se construieşte graficul dependenţei t. e. m. de temperatură, pe baza căruia se va calcula coeficientul de temperatură al elementului galvanic studiat. Se vor calcula funcţiile termodinamice pentru reacţia ce are loc în element: $Zn + 2AgCl \rightleftharpoons 2Ag + ZnCl_2$ pe baza relaţiilor:

$$\Delta G = -2FE \tag{III.122}$$

$$\Delta H = -2F\left(E + T\frac{dE}{dT}\right) \tag{III.123}$$

$$\Delta S = 2F\frac{dE}{dT} \tag{III.124}$$

Rezultatele obţinute se vor trece în tabelul:

Nr. det.	t, °C	T, K	E, V	ΔG, kJ	$\Delta E/\Delta T$, V/K	ΔH, kJ	ΔS, J/K

Lucrarea 3

Determinarea factorului de activitate prin măsurători de t.e.m.

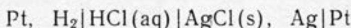
Factorul de activitate mediu al unui electrolit în soluţie se defineşte ca raportul dintre activitatea medie $a_{\pm}$ a electrolitului şi concentraţia medie a sa, aceste mărimi fiind specifice soluţiilor de

electroliţi. Având în vedere că în practică cel mai des se utilizează exprimarea concentraţiei în molalităţi (m), atunci factorul mediu molal se va defini prin relaţia:

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} \qquad \text{(III.125)}$$

Una din metodele de determinare a factorului de activitate, destul de precisă, este cea prin măsurători de t. e. m. Pentru aceasta se realizează un element galvanic de concentraţie fără transport (deci va fi neglijabil potenţialul de difuzie).

In lucrarea de faţă vom descrie modul de determinare a factorului de activitate mediu al acidului clorhidric în soluţie apoasă. In acest scop se va utiliza elementul galvanic constituit din electrodul de hidrogen, electrodul de clorură de argint, a cărui reprezentare convenţională este următoarea:



$$Pt,\ H_2|HCl(aq)|AgCl(s),\ Ag|Pt$$

în care are loc reacţia: $H_2 + 2AgCl \rightleftharpoons 2HCl + 2Ag$.

Pentru stabilirea expresiei t. e. m. a acestui element, vom scrie procesele reversibile de la cei doi electrozi şi expresiile potenţialelor de electrod, respectând Convenţia Europeană în definirea potenţialului de electrod şi a t. e. m.:

$$2Ag^+ + 2e \rightleftharpoons 2Ag; \quad \varepsilon_2 = \varepsilon^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{2F} \ln a^2_{Ag^+}$$

$$2H^+ + 2e^+ \rightleftharpoons H_2; \quad \varepsilon_1 = \varepsilon^0_{H^+/H} + \frac{RT}{2F} \ln a^2_{H^+} \qquad \text{(III.126)}$$

iar t. e. m.:

$$E = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \varepsilon^0_{Ag^+/Ag} - \varepsilon^0_{H^+/H} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Ag^+}}{a_{H^+}}$$

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-; \quad P_{s,\,AgCl} = a_{Ag^+} a_{Cl^-} \rightarrow a_{Ag^+} = \frac{P_{s,\,AgCl}}{a_{Cl^-}}$$

şi, ţinând cont că potenţialul standard al electrodului de hidrogen este zero, atunci:

$$E = \varepsilon^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln P_{s,\,AgCl} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} a_{Cl^-} \qquad \text{(III.127)}$$

ştiind că:

$$\varepsilon^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln P_{s,\,AgCl} = E^0 \quad \text{şi} \quad a_{H^+} a_{Cl^-} = a_{HCl}$$

care se poate exprima în funcţie de activitatea medie a acidului în soluţie:

$$a_{HCl} = a^2_{\pm\,(HCl)}$$

iar

$$a_{\pm(HCl)} = \gamma_{\pm(HCl)} m_{\pm(HCl)}$$

unde

$$m_{\pm(HCl)} = (m_{Cl^-} m_{H^+})^{1/2}$$

Dacă vom considera molalitatea soluţiei m, iar disocierea HCl ca fiind totală, atunci se obţine că: $m_{\pm(HCl)} = m$, încât expresia t. e. m. a elementului galvanic considerat va fi:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln m^2 - \frac{RT}{F} \ln \gamma^2_{\pm(HCl)} \quad \text{(III.128)}$$

relaţie din care se obţine expresia de calcul al lui $\gamma_{\pm(HCl)}$:

$$\ln \gamma_{\pm(HCl)} = \frac{F}{2RT}\left[E^0 - E - \frac{2RT}{F} \ln m\right] \quad \text{(III.129)}$$

S-a considerat presiunea H_2 ca fiind de 1 atm, în caz contrar trebuie să se ţină cont de acest lucru, deoarece:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{H^+/H} + \frac{RT}{2F} \ln a^2_{H^+} - \frac{RT}{2F} \ln p_{H_2} \quad \text{(III.130)}$$

Pentru a obţine E^0, expresia (III.128) se scrie sub forma:

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} \quad \text{(III.131)}$$

astfel încât partea stângă a relaţiei (III.131) se poate calcula din măsurătorile experimentale, efectuând determinări ale t. e. m. la diferite concentraţii ale HCl; în timp ce partea dreaptă a relaţiei, când $m=0$, $\gamma_{\pm}=1$ şi $\ln \gamma_{\pm}=0$, tinde la E^0. De aceea se trasează graficul dependenţei: $E + \frac{2RT}{F} \ln m = f(\sqrt{m})$ şi prin extrapolare la $\sqrt{m}=0$ se determină E^0. Folosirea lui $\sqrt{m}$ ca argument se bazează pe utilizarea legii limită Debye-Hückel, care este aplicabilă soluţiilor suficient de diluate, în care:

$$\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| h\sqrt{I} \quad \text{(III.132)}$$

iar $I = \frac{1}{2} \sum m_i z^2_1$, astfel încât putem scrie:

$$lg\gamma_{\pm} = \frac{1}{2,303} \ln\gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| h\sqrt{am}$$

unde $am=I$; a fiind constant, $\ln\gamma_{\pm} = \text{const}\cdot\sqrt{m}$. Inlocuind în relaţia (III.131), se obţine expresia care ne permite să determinăm valoarea lui E^0.

$$E + \frac{2RT}{F} \ln m = E^0 - \frac{2RT}{F} \text{const}\cdot\sqrt{m} \quad \text{(III.133)}$$

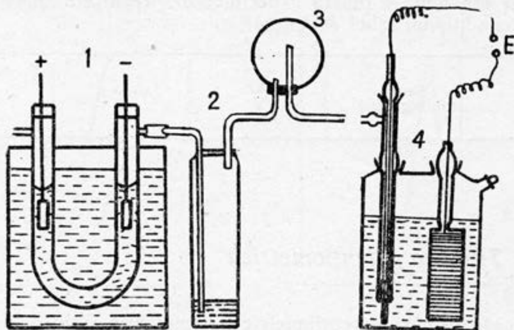


Fig. III.17. Instalaţie pentru determinarea factorului de activare: *1* — electrolizor pentru obţinerea hidrogenului; *2* — vas cu apă; *3* — vas tampon; *4* — celulă pentru măsurarea t. e. m.

prin extrapolarea liniară a dependenţei de mai sus.

Măsurarea t. e. m. se efectuează aşa cum este prezentat în lucrarea 1, cu precizia determinării nu mai mică de $\pm 0,05$ mV. Se vor utiliza un termostat ce permite menţinerea temperaturii cu o precizie de $\pm 0,1$°C, electrolizor sau generator de hidrogen, electrodul de hidrogen şi electrodul de clorură de argint, soluţie diluată de HCl. Electrodul de clorură de argint se pregăteşte aşa cum este descris în lucrarea 2.

Se va lucra cu soluţie de HCl—0,1 m, care se diluează până la $5 \cdot 10^{-4}$m. Concentraţia soluţiei iniţiale se va stabili prin titrare. Schema instalaţiei utilizate este prezentată în figura III.17.

Soluţia de HCl, al cărei factor de activitate dorim să-l determinăm, se ntroduce într-un vas de diametru egal cu 40 mm şi înălţimea de 60 mm, în care se plasează electrozii: cel de hidrogen şi, respectiv, cel de clorură de argint, prin intermediul a două orificii şlifate. Soluţia de cercetat trebuie să ocupe mai puţin de jumătate din suprafaţa platinei electrodului de hidrogen. Hidrogenul se obţine într-o instalaţie specială, prezentată, de asemenea, în figura III.17. Inaintea determinărilor, se suflă, cel puţin 30 min, hidrogen prin tot sistemul. Se fac determinări ale t. e. m. în soluţii de HCl de diferite concentraţii, începând cu soluţia cea mai diluată. In cadrul fiecărei determinări, se admite timp de 10 min hidrogen şi se măsoară t. e. m. Dacă rezultatele măsurătorilor nu concordă, se continuă măsurătorile până când două măsurători succesive nu se vor deosebi cu 0,02—0,03 mV. Apoi se scoate vasul din instalaţie, se îndepărtează soluţia analizată de acid clorhidric, se clăteşte cu soluţia ce urmează să se analizeze (mai concentrată), după care se completează cu cantitatea necesară pentru deter-

minări şi din nou se repetă experimentul. Rezultatul măsurătorilor se vor trece într-un tabel de forma:

Nr. det.	m_{HCl}, mol/kg solv	E, V	$\gamma_{\pm(HCl)}$	E^0, V

III.3.5. *Titrarea potenţiometrică*

Se poate urmări potenţiometric concentraţia unui anumit component al soluţiei (încărcat sau neîncărcat electric), dacă se alege un electrod, al cărui potenţial se defineşte prin reacţia care include acest component. Prin efectuarea titrării componentului analizat, se determină punctul final de titrare prin saltul brusc al potenţialului de electrod în punctul de echivalenţă. Astfel, folosind un electrod al cărui potenţial depinde de pH-ul soluţiei, se poate efectua titrarea potenţiometrică a acidului sau bazei după metoda de neutralizare. Electrozii inerţi se folosesc pentru titrarea sistemelor oxido-reducătoare reversibile (titrare potenţiometrică oxido-reducătoare). Pe scară largă se utilizează de asemenea titrarea potenţiometrică prin metoda precipitării sau formării de complecşi. In acest caz electrodul de lucru (indicator) trebuie să fie reversibil faţă de componentul din soluţie (cel mai frecvent faţă de ion), care în procesul de titrare formează precipitat sau complex.

Dependenţa potenţialului electrodului indicator ε măsurat faţă de un electrod de referinţă, de volumul de titrant adăugat, reprezintă curba integrală de titrare. Curba diferenţială de titrare, care permite să se determine mai exact punctul de echivalenţă, se obţine construind dependenţa dintre $\Delta\varepsilon/\Delta V$ (modificarea potenţialului $\Delta\varepsilon$, modificarea volumului de titrant adăugat ΔV) şi cantitatea de titrant adăugată, care se micşorează în apropierea punctului de echivalenţă (p. e.) pentru creşterea exactităţii. Curbele tipice de titrare integrală (*a*) şi diferenţială (*b*), obţinute ca neutralizarea unui acid tare cu o bază tare, sunt prezentate în figura III.18.

Deoarece titrarea potenţiometrică în principiu nu necesită cunoaşterea potenţialului de electrod (sau a t. e. m. a elementului), sunt multe procedee de determinare a p. e. De exemplu se imersează în soluţie doi electrozi din acelaşi metal, reversibili faţă de un anumit component, dar se foloseşte o astfel de construcţie a celulei (sau electrodului) şi procedeu de titrare, pentru ca la unul din electrozi stabilirea noii concentraţii a substanţei de titrare, după introducerea unei porţii de titrant, să aibă loc cu o întârziere sesizabilă. Prin aceasta, potenţialul unuia din electrozi scade sau

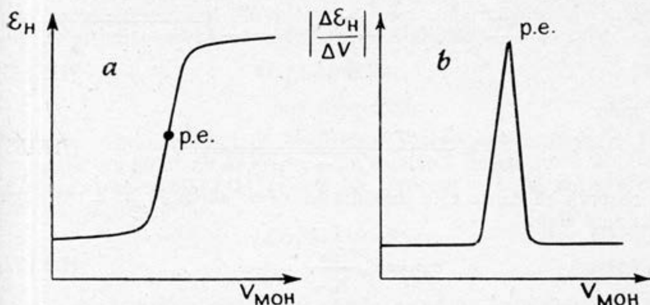


Fig. III.18. Curbele tipice de titrare potenţiometrică a unui acid tare cu o bază tare: *a* — curba integrală; *b* — curba diferenţială; ε_H — potenţialul electrodului indicator; V_{MOH} — volumul de bază adăugată; *p. e.* — punct de echivalenţă

depăşeşte potenţialul electrodului indicator, iar diferenţa potenţialelor celor doi electrozi atinge valoarea maximă în punctul de echivalenţă. În aşa-numita titrare bimetalică se folosesc doi electrozi din materiale diferite, alese astfel ca potenţialul unuia din electrozi să fie determinat de substanţa de analizat, iar potenţialul celuilalt să nu depindă sau să depindă foarte puţin de concentraţia substanţei de titrat, a titrantului şi a produşilor interacţiunii lor. În caz ideal, ultimul electrod îndeplineşte funcţia de electrod de referinţă şi se obţine curba obişnuită de titrare. Dacă potenţialul electrodului ajutător totuşi se modifică puţin în timpul titrării, se obţine curba diferenţială de titrare, deşi cu un maxim mai puţin pronunţat, dar care permite să se determine p. e. cu suficientă precizie.

Expresiile analitice pentru curbele de titrare le vom analiza pe exemplul titrării oxido-bazice şi oxido-reducătoare. Să admitem că în soluţia unui acid tare de volum *V*, ce conţine *a* moli HA, s-au adăugat *x* moli de bază tare, MOH. Pentru simplitate să considerăm că modificarea volumului la adăugarea bazei este neglijabilă. Fie *y* cantitatea ionilor H^+ şi HO^- care reacţionează. Atunci:

$$c_{H^+} = (a-y)/V;\ c_{HO^-} = (x-y)/V \text{ şi } K_w = c_{H^+}c_{HO^-} = [(a-y)(x-y)]/V^2$$

Rezolvând ecuaţia de gradul doi în raport cu *y*, se poate exprima c_{H^+} din soluţie în funcţie de *x*:

$$c_{H^+} = [a-x+\sqrt{(a-x)^2+4K_wV^2}]/2V \qquad \text{(III.134)}$$

Introducând această expresie în relaţia potenţialului electrodului

indicator a H^+ (înlocuind activitatea cu concentrația), obținem:

$$\varepsilon=\varepsilon^0-\frac{RT}{F}\ln(2V)+\frac{RT}{F}\ln\left[a-x-\sqrt{(a-x)^2+4K_wV^2}\right] \quad \text{(III.135)}$$

de unde:

$$\frac{d\varepsilon}{dx}=-\frac{RT}{F}\frac{1}{\sqrt{(a-x)^2+4K_wV^2}} \quad \text{(III.136)}$$

Se observă că $d\varepsilon/dx$ este maximă la $x=a$, adică în p. e. In cazul unui acid slab:

$$c_{H^+}=K_a\frac{c_{HA}}{c_{A^-}} \quad \text{(III.137)}$$

în care: K_a — constanta de disociere a acidului; c_{HA} — concentrația acidului nedisociat; c_{A^-} — concentrația anionului. Dacă K_a este mică, atunci la titrarea acidului slab cu o bază tare, în primă aproximare se poate neglija concentrația anionilor proveniți de la disocierea proprie a acidului încât, păstrând notațiile de mai sus, se poate scrie:

$$c_{H^+}=K_a\frac{a-x}{x} \quad \text{(III.138)}$$

Ecuația aproximativă a curbei de titrare va fi de forma:

$$\varepsilon=\varepsilon^0+\frac{RT}{F}\ln K_a+\frac{RT}{F}\ln\frac{a-x}{x} \quad \text{(III.139)}$$

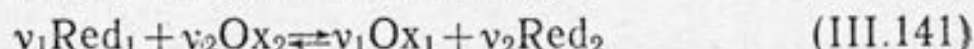
de unde:

$$\frac{d\varepsilon}{dx}\cong-\frac{RT}{F}\frac{a}{(a-x)x} \quad \text{(III.140)}$$

relație din care rezultă că și în acest caz în punctul de echivalență are loc o modificare pronunțată a potențialului ε. In condițiile reale, hidroliza sării MA, care se formează la neutralizarea acidului slab, conduce la o modificare mai lentă a potențialului de x în apropierea punctului de echivalență, în comparație cu dependența exprimată de relația (III.139), saltul de potențial în punctul de echivalență fiind cu atât mai mic cu cât este mai mare pK_a. La valoarea $pK_a>8$, punctul de neutralizare devine practic de nedeterminat.

Exactitatea determinării punctului de echivalență depinde în mare măsură de concentrația soluțiilor titrate și a titrantului, de asemenea de modificarea concentrației datorată creșterii volumului amestecului în timpul titrării.

In cazul titrării redox, notând forma reducătoare cu Red_1, iar cea oxidantă cu Ox_2, îi corespunde reacția redox:



$$\nu_1 Red_1+\nu_2 Ox_2 \rightleftharpoons \nu_1 Ox_1+\nu_2 Red_2 \quad \text{(III.141)}$$

însoţită de transferul de electroni prin intermediul electrodului inert, conform celor două reacţii reversibile de la electrozi:



$$Ox_1 + n_1e \rightleftharpoons Red_1 \qquad (III.142)$$

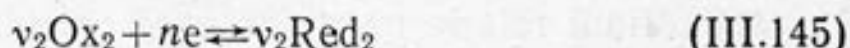


$$Ox_2 + n_2e \rightleftharpoons Red_2 \qquad (III.143)$$

Evident, trebuie respectată egalitatea: $\nu_1 n_1 = \nu_2 n_2 = n$, unde n (sau de multe ori notat cu z), reprezintă numărul de electroni implicaţi în reacţia redox (III.141) ce are loc, procesele la cei doi electrozi scriindu-se sub forma:



$$\nu_1 Ox_1 + ne \rightleftharpoons \nu_1 Red_1 \qquad (III.144)$$



$$\nu_2 Ox_2 + ne \rightleftharpoons \nu_2 Red_2 \qquad (III.145)$$

Atunci când într-un sistem se găsesc cantităţi echivalente de Ox_1 şi Red_2, potenţialele ce corespund reacţiilor (III.144) şi (III.145) vor fi egale. Astfel, folosind concentraţiile în locul activităţilor, putem scrie:

$$\varepsilon = \varepsilon_{01} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox_1}^{\nu_1}}{c_{Red_1}^{\nu_1}} = \varepsilon_{02} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{Ox_2}^{\nu_2}}{c_{Red_2}^{\nu_2}} \qquad (III.146)$$

Indicele 0 subscris arată că în ecuaţie în general se foloseşte potenţialul standard al reacţiei de electrod oxido-reducătoare date, faţă de un electrod de referinţă ales (numai în scala ESH, $\varepsilon_0 = \varepsilon^0$).

Dacă considerăm că iniţial avem:

$$[Ox_1] + [Red_1] = \nu_1 c$$

şi

$$[Ox_2] + [Red_2] = \nu_2 c$$

iar

$$[Ox_1] = \nu_1 x \quad \text{şi} \quad [Red_2] = \nu_2 x$$

va rezulta:

$$[Red_1] = \nu_1 c - \nu_1 x \quad \text{şi} \quad [Ox_2] = \nu_2 c - \nu_2 x$$

Conform reacţiei (II.141), la punctul de echivalenţă:

$$\nu_2 [Ox_1] = \nu_1 [Red_2]$$

şi

$$\nu_1 [Ox_2] = \nu_2 [Red_1]$$

Prin urmare, rezultă că:

$$\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = \frac{[Red_2]}{[Ox_2]} = \frac{x}{c - x} \qquad (III.147)$$

Pe baza expresiei (III.146), pentru p. e., folosind relaţia (III.147), se obţine:

$$\varepsilon_{02}-\varepsilon_{01}=\frac{RT}{nF}\ln\frac{c_{Ox_1}^{\nu_1}c_{Red_2}^{\nu_2}}{c_{Red_1}^{\nu_1}c_{Ox_2}^{\nu_2}}$$

sau

$$\varepsilon_{02}-\varepsilon_{01}=(\nu_1+\nu_2)\frac{RT}{nF}\ln\frac{c_{Ox_1}}{c_{Red_1}} \quad \text{(III.148)}$$

astfel încât relația (III.146) devine:

$$\varepsilon_e=\varepsilon_{01}+\nu_1\frac{(\varepsilon_{02}-\varepsilon_{01})}{\nu_1+\nu_2}=\frac{\nu_2\varepsilon_{01}+\nu_1\varepsilon_{02}}{\nu_1+\nu_2} \quad \text{(III.149)}$$

Această ultimă relație ne permite să calculăm potențialul standard în punctul de echivalență.

Dacă într-un volum V de soluție ce conține a moli Red_1 se adaugă x moli de oxidant tare ($\varepsilon_{02}\gg\varepsilon_{01}$), atunci, practic, tot Ox_2 trece în Red_2, iar concentrația Red_1 scade cu $\frac{\nu_1 x}{\nu_2 V}$ și va deveni: $\frac{a}{V}-\left[\frac{\nu_1 x}{\nu_2 V}\right]$, Ox_1 fiind $\frac{\nu_1 x}{\nu_2 V}$, încât expresia potențialului de echivalență devine:

$$\varepsilon_e=\varepsilon_{01}+\frac{\nu_1 RT}{nF}\ln\frac{Ox_1}{Red_1}=\varepsilon_{01}+\frac{\nu_1 RT}{nF}\ln\frac{\frac{\nu_1 x}{\nu_2 V}}{\frac{a}{V}-\frac{\nu_1 x}{\nu_2 V}}=$$

$$=\varepsilon_{01}+\frac{\nu_1 RT}{nF}\ln\frac{\nu_1 x}{a\nu_2-\nu_1 x} \quad \text{(III.150)}$$

ceea ce arată că în punctul de echivalență la $\nu_1 x\rightarrow a\nu_2$ se modifică brusc ε, ceea ce este redat în figura III.19.

Se constată o creștere bruscă a lui ε în funcție de x (evident că $V=\text{const}\cdot x$), care urmează unui domeniu în care ε se modifică lent; celei mai mici valori ale lui $d\varepsilon/dx$, cum rezultă din valoarea celei de-a doua derivate $d^2\varepsilon/dx^2$, îi corespunde valoarea $x=\frac{\nu_2 a}{2\nu_1}$; ceea ce înseamnă că s-a titrat jumătate din cantitatea lui Red_1.

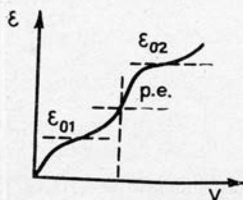


Fig. III.19. Curba tipică de titrare redox a unui reducător tare cu un oxidant tare: V — volumul de titrant adăugat; ε_{01} și ε_{02} — potențialele standard ale titratului și, respectiv, titrantului

Acestei valori, cum rezultă din ecuaţia (III.150), îi corespunde $\varepsilon = \varepsilon_{01}$. Prin urmare, în punctul de inflexiune al curbei de titrare se poate estima aproximativ valoarea potenţialului standard al sistemului redox. O estimare exactă necesită cunoaşterea factorilor de activitate. Porţiunea curbei de titrare $\varepsilon = f(x)$, după punctul de echivalenţă, corespunde excesului de oxidant Ox_2 şi poate fi considerată ca fiind curba titrării inverse, adică a Ox_2 cu reducătorul tare Red_1.

Din figura III.19 rezultă clar că saltul de potenţial în punctul de echivalenţă este cu atât mai pronunţat, cu cât este mai mare diferenţa potenţialelor standard ale sistemelor de titrat şi ale titrantului, $\varepsilon_{02} - \varepsilon_{01}$, şi cum a dovedit şi practica, această diferenţă trebuie să fie de minim 0,20—0,35 V.

In titrarea redox deseori este necesar să se ia măsuri care să împiedice oxidarea reducătorului cu oxigenul din aer. In astfel de condiţii, titrarea se conduce în atmosferă de gaz inert, îndepărtând oxigenul. In afară de aceasta trebuie luat în considerare că procesele de oxidare şi reducere deseori au loc cu participarea ionilor H^+ şi HO^-. Dacă aceasta are loc în sistemul analizat, atunci este necesară menţinerea pH-ului constant în timpul titrării, ceea ce se realizează prin conducerea titrării utilizând un fond electrolitic puternic acid sau puternic bazic sau în amestecuri tampon.

Curbele titrării potenţiometrice pot fi utilizate pentru estimarea cantitativă a rezultatelor titrării şi pentru determinarea unor mărimi fizico-chimice cum ar fi: constanta de disociere a acizilor slabi; pH-ul la titrarea acizilor polibazici considerând procesul de hidroliză; solubilitatea sărurilor greu solubile; constantele de instabilitate ale complecşilor. Folosind curbele titrării potenţiometrice a reacţiilor redox, se pot calcula potenţialele redox standard, constantele de echilibru ale reacţiilor de la electrozi, energia liberă Gibbs etc. Dacă titrarea potenţiometrică este condusă într-un interval restrâns de temperatură, din curbele de titrare se pot determina coeficientul de temperatură al celulei, energia liberă Gibbs, efectul termic şi entropia reacţiei care are loc în celula galvanică.

Lucrarea 4

Determinarea potenţiometrică a constantei de aciditate a unui acid slab

Pentru reacţia de neutralizare a unui acid slab HA cu o bază tare MOH se va utiliza un electrod indicator pentru ionii H^+, al cărui potenţial se măsoară faţă de un electrod de referinţă, cu ajutorul unui voltmetru electronic, care poate fi etalonat direct în unităţi pH (cunoscut sub denumirea de pH-metru), caz în care curba de titrare se trasează în coordonate pH÷V (V — volumul de titrant adăugat) şi a cărei formă este redată în figura III.20.

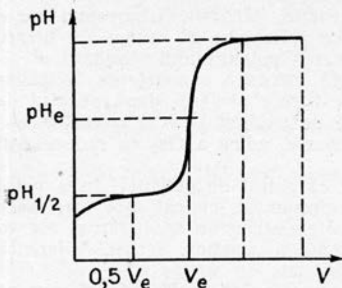


Fig. III.20. Curba titrării potențiometrice a unui acid slab cu o bază tare

Acidul slab HA va disocia conform reacției: $HA \rightleftarrows H^+ + A^-$, iar constanta de aciditate este dată de expresia:

$$K_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{c_{A^-}\,\gamma_{A^-}}{c_{HA}\,\gamma_{HA}}\,a_{H^+} \qquad \text{(III.151)}$$

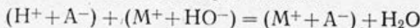
Având în vedere că acidul este slab, iar soluția este diluată, se poate admite că $\gamma_{A^-} = \gamma_{HA} \cong 1$, încât prin logaritmarea expresiei (III.151) se obține:

$$\lg K_a = \lg a_{H^+} + \lg \frac{c_{A^-}}{c_{HA}}$$

sau

$$pK_a = pH_a - \lg \frac{c_{A^-}}{c_{HA}} \qquad \text{(III.152)}$$

Din relația (III.152) se observă că dacă $\frac{c_{A^-}}{c_{HA}} = 1$, atunci $pK_a = pH_a$. Reacția care are loc în timpul titrării:



$$(H^+ + A^-) + (M^+ + HO^-) = (M^+ + A^-) + H_2O$$

Dacă la titrarea unui număr de *a* moli acid se formează *b* moli de sare, la un anumit moment al titrării, înainte de punctul de echivalență, anionul A^- va proveni în principal din sarea MA (puternic disociată) și foarte puțin din acidul HA (slab disociat), încât dacă vom considera *V*, volumul soluției de titrare, se poate scrie: $c_{A^-} = b/V$, iar concentrația acidului nedisociat va fi: $c_{HA} = \frac{a-b}{V}$.
Punând condiția ca raportul $c_{A^-}/c_{HA} = 1$, se obține:

$$\frac{c_{A^-}}{c_{HA}} = \frac{b}{a-b} = 1 \Rightarrow b = \frac{a}{2} \qquad \text{(III.153)}$$

Pe baza relației (III.153), se poate spune că $pK_a = pH_{a,\,1/2}$, adică

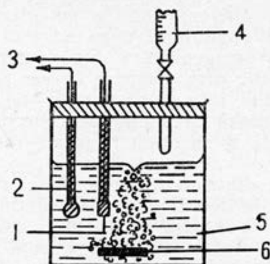


Fig. III.21. Instalaţie pentru titrarea potenţiometrică; *1* — electrodul de calomel; *2* — electrodul de sticlă; *3* — spre pH-metru; *4* — biuretă; *5* — soluţia acidă; *6* — agitatorul magnetic

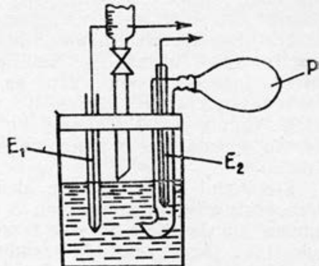


Fig. III.22. Instalaţie pentru titrarea potenţiometrică diferenţială

se poate determina constanta de aciditate din valoarea pH-ului corespunzător la jumătatea titrării, acesta fiind punctul de semiechivalenţă $pH_{1/2}$:

$$K_a = 10^{-pH_{1/2}} \qquad (III.154)$$

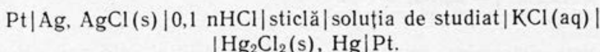
Titrarea potenţiometrică se poate realiza cu montajul schiţat în figura III.21. Ca electrod indicator al ionilor H^+ se utilizează electrodul de sticlă *2*, iar ca electrod de referinţă, electrodul de calomel *1*, care se imersează în soluţia acidă *5* în care se găseşte agitatorul magnetic *6* pentru uniformizarea soluţiei, iar titrantul se adaugă din biureta *4*.

Pe baza datelor obţinute se va construi graficul care conţine în ordonată pH-ul, t. e. m. sau potenţialul electrodului indicator, iar în abscisă, volumul de reactiv titrant, din care se determină punctul de echivalenţă cu valoarea corespunzătoare a volumului, iar apoi din grafic, pH-ul corespunzător volumului de semiechivalenţă (figura III.20). Punctul de echivalenţă se va obţine mai exact prin reprezentarea $\Delta\varepsilon/\Delta V$ (figura III.6, *b*) în funcţie de volumul adăugat la titrare. În cazul titrării acizilor slabi ($pK_a \geqslant 5$), această metodă este deosebit de utilă, deoarece pe măsură ce pK_a se măreşte, saltul de pH sau de potenţial la echivalenţă devine din ce în ce mai puţin abrupt şi, în consecinţă, determinarea punctului de echivalenţă cu ajutorul curbelor $pH(\varepsilon) \div V$ este din ce în ce mai puţin precisă.

Se poate recurge la determinarea experimentală a valorilor $\Delta\varepsilon$ asociate creşterilor ΔV ale volumului de titrant. Pentru aceasta se utilizează doi electrozi identici, dintre care unul, numit electrod indicator cu întârziere E_1, este înconjurat de un manşon tubular concentric de sticlă, care evită contactul cu soluţia în momentul adaosului de titrant, aşa cum este prezentat în figura III.22.

Din acest motiv t. e. m. (potențialul sau pH-ul), măsurată după fiecare adaos de reactiv, reprezintă diferența dintre potențialele de echilibru ale electrodului liber E_2, dinainte și după adaosul de reactiv, adică tocmai $\Delta\varepsilon$. Soluția se omogenizează după determinare și înainte de noul adaos de titrant, prin pompare de aer cu o pară de cauciuc P, atașată la un tub lateral al manșonului de sticlă. Celula astfel realizată funcționează ca o pilă de concentrație, nu posedă nici o joncțiune lichidă și se obțin rezultate foarte exacte.

Electrodul de sticlă este alcătuit dintr-un electrod de clorură de argint, aflat în contact cu o soluție de pH cunoscut, conținută într-un tub de sticlă care se termină cu o sferă de sticlă cu pereți subțiri ce joacă rolul de membrană. Aceasta conține cationi ca: H^+, Na^+, K^+, Li^+, care pot fi schimbați relativ ușor cu alți cationi din soluție, membrana de sticlă jucând rolul unei membrane schimbătoare de ioni. La imersarea sa în soluția de studiat, în care se introduce și electrodul de calomel ca electrod de referință, se obține o celulă galvanică care poate fi reprezentată astfel:



$$Pt|Ag, AgCl(s)|0{,}1\ nHCl|\text{sticlă}|\text{soluția de studiat}|KCl(aq)|$$
$$|Hg_2Cl_2(s), Hg|Pt.$$

Electrodul de sticlă este izolat de atmosferă și constanța sa este asigurată timp îndelungat. T. e. m. a celulei reprezentate mai sus se compune din o serie de potențiale constante cum sunt cele ale electrozilor de clorură de argint, de calomel, potențialul de pe suprafața interioară a electrodului de sticlă și potențialul de difuzie dintre electrodul de calomel și soluția de studiat; alături de acestea mai trebuie considerat și potențialul de joncțiune variabil, dintre fața exterioară a membranei de sticlă și soluția de studiat, dependent de natura acesteia din urmă. Pentru membrana de sticlă, ce are o compoziție determinată și o grosime adecvată, potențialul de joncțiune de la suprafața exterioară a electrodului de sticlă, este dependent numai de pH-ul soluției, astfel electrodul devenind indicator selectiv al ionilor de hidrogen. Tensiunea electromotoare a celulei de mai sus va putea fi exprimată prin relația:

$$E = E^0 - 0{,}0{,}59 \lg a_{H+} = E^0 + 0{,}059 \text{ pH} \quad (III.155)$$

unde în E^0 sunt incluse toate potențialele constante.

Electrodul obișnuit de sticlă este perturbat în soluții cu alcalinitate înaltă și devine sensibil la ionii metalelor alcaline la un pH mai mare ca 9. Funcționarea membranei electrodului de sticlă se poate explica în felul următor: prin introducerea unei suprafețe de sticlă într-o soluție apoasă are loc reținerea apei de către stratul superficial al sticlei, urmată de un schimb de cationi între acest strat superficial și soluție. Intrucât acidul salicilic care s-a format la suprafața sticlei este un acid slab, schimbul ionic va duce (în soluții cu pH nu prea ridicat) printr-o hidroliză a membranei, la un strat superficial constând aproape în întregime din molecule de

acid salicilic hidratate. Acest strat poate dona ioni H^+ soluției, el însuși încărcându-se negativ și întocmai ca în cazul electrozilor, după un anumit timp, se atinge echilibrul vitezelor de transfer al protonilor din membrană în cele două direcții, ceea ce corespunde unui potențial de echilibru, dependent, la temperatură constantă, numai de activitatea ionilor H^+ din soluție. La valori mari ale pH-ului stratul superficial devine intens ionizat, iar proprietatea de rezervor constant de ioni H^+ a membranei de sticlă este suprimată.

O mărime de care trebuie să se țină seama în cazul electrodului de sticlă este așa-numitul potențial de asimetrie, care se poate pune în evidență prin înlocuirea soluției de studiat, cu o soluție identică cu cea existentă în interiorul său (de exemplu 0,1 n HCl); cu toate că ambele fețe ale sticlei sunt udate de soluții identice, măsurătorile arată existența unei diferențe mici de potențial, variabile în timp. Acesta este potențialul de asimetrie și se poate atribui adsorbției sau desorbției unor ioni superficial activi sau altor modificări de moment survenite în stratul superficial al membranei de sticlă. Influența potențialului de asimetrie nu intervine în general în timpul măsurătorilor, dar pentru evitarea oricăror surprize, se recomandă verificarea electrodului înainte și după măsurătoare, cu ajutorul unei soluții tampon standard.

Rezistența electrozilor de sticlă obișnuiți este considerabilă ($10^6\Omega$ și mai mult), încât determinarea t. e. m. nu se poate efectua cu potențiometre obișnuite, ci numai cu potențiometre care au amplificare electronică (electrometre sau voltmetre catodice).

În prezenta lucrare se va determina constanta de aciditate a acidului acetic, plecând de la o soluție de concentrație 0,1 n, care se va titra cu o soluție de NaOH. La început soluția de bază se adaugă în cantități mai mari (0,5—1,0 ml), după fiecare adăugare așteptând 2—4 min pentru uniformizarea soluției prin agitare, prin aceasta eliminându-se oxigenul introdus cu titrantul. Când modificările ΔE devin pronunțate, volumul adăugat de titrant se micșorează, iar în apropierea punctului de echivalență, titrarea se conduce prin picături. După trecerea de porțiunea corespunzătoare valorii maxime a lui $\Delta E/\Delta V$, volumul de titrant adăugat se mărește din nou (până la $\approx$0,5 ml). Poziția punctului de echivalență se stabilește printr-o titrare prealabilă. Rezultatele titrării potențiometrice se vor trece într-un tabel de forma:

$V_{titrant}$	E (ε sau pH-ul)	ΔV	ΔE

În cazul când se utilizează un pH-metru electronic, determinându-se valorile de pH corespunzătoare, inițial se va efectua etalonarea aparatului, conform prospectului său.

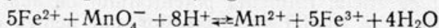
Pe baza datelor din tabel se vor construi graficele corespunzătoare, determinându-se punctul de echivalență, apoi valoarea pH-ului de semiechivalență, cu care se va calcula constanta de acidi-

tate pe baza relației (III.154). Valoarea obținută a lui K_a se va compara cu cea tabelată, la temperatura la care s-a efectuat titrarea.

Lucrarea 5

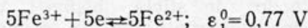
Determinarea funcțiilor termodinamice ale reacției redox prin titrarea potențiometrică

In reacțiile de oxido-reducere, în calitate de electrod indicator se utilizează electrozii din metale inerte (platină, aur). Titrarea potențiometrică redox poate fi efectuată prin imersarea electrodului inert în soluția de titrat, care se asociază cu un electrod de referință. Instalația utilizată este prezentată în figura III.23 Atât celula, cât și soluția din biuretă se termostatează la temperatura de lucru. Se va titra potențiometric soluția de sulfat feros cu soluție de permanganat, reacția globală redox fiind:

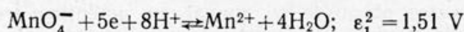


$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

Procesele reversibile de la electrozi, care corespund reacției de mai sus, sunt:



$$5Fe^{3+} + 5e \rightleftharpoons 5Fe^{2+}; \quad \varepsilon_1^0 = 0{,}77 \text{ V}$$



$$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O; \quad \varepsilon_1^2 = 1{,}51 \text{ V}$$

In timpul titrării este necesar să se verifice concentrația ionilor H^+. Cum rezultă din ecuația (III.149), potențialul electrodului indicator în punctul de echivalență, la pH = 0, va fi:

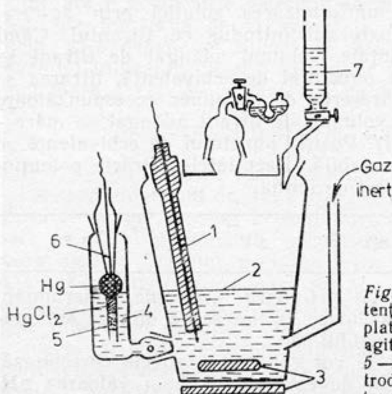


Fig. III. 23. Celulă pentru titrare potențiometrică redox: *1* — electrodul de platină; *2* — soluție de cercetat; *3* — agitator; *4* — soluție de KCl (sat.); *5* — dop din vată de sticlă; *6* — electrodul de calomel; *7* — biureta cu titrantul

$$\frac{0{,}77+5\cdot 1{,}51}{6} = 1{,}39 \text{ V(ESH)}$$

In celula prezentată în figura III.23, se introduce soluție de 0,01—0,1 m sulfat feros, se adaugă acid sulfuric, astfel încât concentrația sa să fie de ≈ 1 m și se titrează cu soluție de permanganat de aceeași concentrație cu a $FeSO_4$ sau de două ori mai mare. Celula galvanică este conectată la un potențiometru sau la un voltmetru catodic (pH-metru). Titrarea se conduce prin agitare continuă. După 5—10 min, când soluția de studiat a atins temperatura termostatului, se adaugă din biuretă (termostatată de asemenea) câte 0,5 ml de permanganat, notându-se t. e. m. sau pH-ul celulei. In apropierea punctului de echivalență, unde potențialul sistemului se modifică brusc, se vor adăuga câte 0,2 ml de titrant. După punctul de echivalență, titrantul se adaugă în continuare câte 0,5—1 ml. Titrarea se repetă, dar la altă temperatură (diferența să fie de, cel puțin, 5°C). Datele obținute se reprezintă grafic în coordonatele t. e. m. (potențial de electrod) în funcție de volumul de titrant adăugat V. Punctul de echivalență corespunde punctului x, în punctul 0,5 x este titrată jumătate din cantitatea de oxidant sau reducător, ceea ce corespunde potențialului redox standard ε_1^0 al sistemului dat. După punctul de echivalență, se adaugă un exces de oxidant, ajungându-se la $2x$, când potențialul redox standard este egal cu ε_2^0. Din curba titrării potențiometrice se vor calcula potențialele redox standard, constantele de echilibru ale reacțiilor de la electrozi, funcțiile termodinamice ale reacției ce are loc în celula ΔG^0, ΔH^0, ΔS^0, coeficientul de temperatură al celulei și numărul echivalenților oxido-reducători, conform figurii III.24. Datele experimentale și calculate se vor trece într-un tabel de forma:

Nr. det.	T	E	dE/dT	ΔG^0	ΔH^0	ΔS^0	K_a	Nr. de moli de echivalenți redox

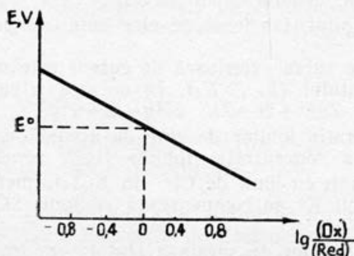


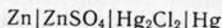
Fig. III.24. Determinarea potențialului redox standard și numărului de moli de echivalenți oxido-reducători

Rezultatele obținute se compară cu cele calculate din datele tabelate și se interpretează.

Lucrarea 6

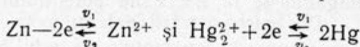
Potențialul de difuzie în celulele galvanice de concentrație constituite din electrozi de specia a II-a

Potențialele electrozilor de specia a II-a în raport cu electrodul standard de hidrogen în majoritatea cazurilor sunt cunoscute și din acest motiv acești electrozi se utilizează ca electrozi de referință pentru măsurarea potențialelor altor electrozi, avându-se în vedere că potențialele electrozilor de specia a II-a sunt reproductibile și stabile. Aceasta se poate arăta comparând comportarea următorului element galvanic:



$$Zn|ZnSO_4|Hg_2Cl_2|Hg$$

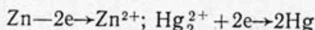
La momentul compensării se realizează starea de echilibru, când viteza proceselor directe este egală cu viteza proceselor inverse:



$$Zn-2e \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftarrows}} Zn^{2+} \text{ și } Hg_2^{2+}+2e \underset{v_2}{\overset{v_1}{\rightleftarrows}} 2Hg$$

In cazul când prin sistem trece curent, deci nu este starea de echilibru, pot fi două situații:

1. Elementul este conectat la o sursă de curent caracterizată de o diferență de potențial mai mică decât t. e. m. a sa, adică $E_{s,e}<E_x$. In această situație predomină procesele directe și la electrozi au loc reacțiile:



$$Zn-2e \rightarrow Zn^{2+}; \; Hg_2^{2+}+2e \rightarrow 2Hg$$

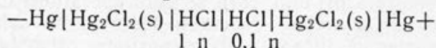
Prin aceasta, concentrația ionilor de zinc în semicelula din stânga se modifică (crește), iar în semicelula din dreapta concentrația ionilor Hg_2^{2+} rămâne constantă, deoarece ionii de Hg_2^{2+} care se reduc sunt recuperați din precipitat, iar ionii de clor sunt compensați de ionii de zinc;

2. Tensiunea aplicată de la sursa exterioară de curent este mai mare decât t. e. m. a elementului ($E_{s,e}>E_x$). In această situație predomină procesele inverse: $Zn^{2+}+2e \rightarrow Zn$; $2Hg-2e \rightarrow Hg_2^{2+}$. La electrodul din stânga concentrația ionilor de zinc de această dată scade, iar la cel din dreapta concentrația ionilor Hg_2^{2+} rămâne constantă, deoarece ionii formați cu ionii de Cl^- din KCl formează Hg_2Cl_2, care precipită, iar ionii K^+ se compensează cu ionii SO_4^{2-} din semicelula din stânga.

Astfel, reversibilitatea electrozilor de specia a II-a în raport cu anionii există nu în virtutea particularităților chimice ale procese-

lor de la electrozi, ci ca urmare a faptului că soluțiile sărurilor sunt saturate, iar sarea solidă este în exces. Prin urmare sarea ușor solubilă (KCl) este adăugată în soluție din două motive: în primul rând pentru menținerea constantă a cationilor metalului (de exemplu Ag^+ sau Hg_2^{2+}), în al doilea rând pentru mărirea conductivității electrice a soluției, ceea ce este foarte important pentru măsurarea t. e. m.

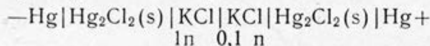
Electrozii de calomel, conform convenției internaționale, se pregătesc sub trei forme, care diferă prin concentrația KCl și, prin urmare, și prin concentrația ionilor Hg_2^{2+}. Astfel pot exista electrozi de calomel saturați, unde soluția de KCl este saturată, electrozi de calomel în care concentrația KCl este de 1,0 n și electrozi de calomel unde concentrația KCl este de 0,1 n. Evident că potențialele acestor electrozi vor fi diferite. Uneori în locul soluției de KCl se utilizează soluție de HCl, când valoarea potențialului de electrod nu se modifică. Însă în elementul constituit din electrozi imersați în soluție de HCl apare potențialul de difuzie, care desigur va influența t. e. m. a elementului. Dacă limita de separare a soluției în care se află electrodul pozitiv este încărcată pozitiv (armătura pozitivă a stratului dublu), atunci t. e. m. a elementului crește. Ca exemplu dăm elementul galvanic:



$$-Hg|Hg_2Cl_2(s)|\underset{1\ n}{HCl}|\underset{0,1\ n}{HCl}|Hg_2Cl_2(s)|Hg+$$

a cărui t. e. m. va fi: $E=E_{el}+\Phi_{dif}$.

Experimental se va determina t. e. m. a șase elemente galvanice din care trei conțin soluții de KCl de concentrațiile: 1,0 n; 0,1 n și 0,01 n, iar celelalte trei conțin soluții de HCl de aceleași concentrații, în vasul de legătură introducându-se o soluție mai concentrată de KCl (HCl), forma de reprezentare fiind:



$$-Hg|Hg_2Cl_2(s)|\underset{1n}{KCl}|\underset{0,1\ n}{KCl}|Hg_2Cl_2(s)|Hg+$$

Pe baza datelor experimentale pentru electrozii din cea de-a doua grupă se vor calcula potențialele de difuzie utilizând relația de mai sus, potențialele de electrod fiind luate din tabele. Încercați să calculați potențialul de difuzie al elementului Daniell-Iacobi.

Lucrarea 7

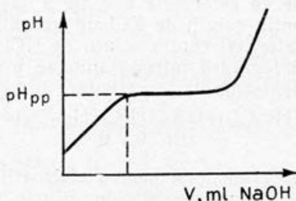
Solubilitatea hidroxizilor și pH-ul de precipitare

Problema privind pH-ul de precipitare al hidroxizilor are o importanță deosebită în electrochimia aplicată. La efectuarea electrolizei, ca rezultat al polarizării de concentrație, pH-ul stratului catodic se deplasează apreciabil în domeniul alcalin. Atunci când

densitățile de curent sunt semnificative, acest salt poate fi atât de mare încât se atinge valoarea de pH când hidroxidul precipită. Prezența hidroxidului în stratul de la catod al electrolitului poate conduce la includerea lui în precipitatul catodic și distrugerea electrodului. De aici rezultă că la electroliză este necesar să se coreleze densitatea de curent catodic cu pH-ul electrolitului.

Să analizăm mai detaliat problema privind pH-ul de precipitare, considerând cazul elementar de formare a unui hidrat simplu, în cazul soluțiilor concentrate de săruri ale metalelor fiind posibilă formarea diverselor săruri cu hidroxidul, când legitățile ce stau la baza fenomenelor ce au loc sunt mult mai complicate.

Formarea hidroxidului metalului, care se depune sub formă de fază solidă din soluția sării neutre a acestui metal, are loc în funcție de pH-ul soluției, care trebuie să atingă o valoare determinată, pe care o vom denumi pH de precipitare. Pentru determinarea experimentală a pH-ului de precipitare, se aplică metoda curbelor titrării potențiometrice a soluției neutre cu o bază. În timpul acestei titrări, după fiecare adăugare de soluție de hidroxid din biuretă, se măsoară pH-ul soluției, care se agită cu ajutorul unui agitator magnetic, instalația de lucru fiind identică cu cea folosită în lucrarea 4, prezentată în figura III.21. De regulă, inițial se observă o creștere treptată a pH-ului, care se întrerupe atunci când se atinge momentul corespunzător depunerii hidroxidului solid al metalului și pe curba de titrare apare o porțiune orizontală, conform figurii:



Pe tot domeniul acestei porțiuni, soluția de hidroxid adăugată se consumă pentru precipitarea de noi porții de hidroxid al metalului, de aceea ea poate fi trasată numai după ce toți ionii metalului prezenți în soluție se vor compensa cu ioni hidroxil.

Fie produsul de solubilitate al hidroxidului metalului $M(OH)_2$:

$$P_{s,\,M(OH)_2} = [M^{2+}]\,[HO^-]^2 = [M^{2+}]\,\frac{P_w^2}{[H^+]^2}$$

în care P_w este produsul ionic al apei. Deoarece concentrația inițială a soluției sării metalului este cunoscută, cunoscând pH-ul de precipitare și considerând volumul soluției adăugate de hidroxid (pentru a determina concentrația ionilor metalului în punctul de titrare ce corespunde începutului depunerii hidroxidului sub formă

de precipitat), cu o oarecare aproximaţie se poate calcula valoarea P_s a hidroxidului. Prin aceasta, urmează să avem în vedere că concentraţia ionilor hidroxil la pH-ul de precipitare se determină cu relaţia:

$$\lg H_w + pH = \lg [OH^-] = 1/2 \lg P_{s,\ M(OH)_2} - 1/2 \lg [M^{2+}]$$

Din această relaţie rezultă că pH-ul de precipitare este corelat cu concentraţia iniţială a sării; cu cât această concentraţie este mai mare, cu atât la valori mai coborâte ale pH-ului trebuie să înceapă depunerea sub formă de precipitat a hidroxidului metalului. Cantitativ această dependenţă rezultă din relaţia de mai sus, pH-ul exprimându-se prin relaţia:

$$pH = 1/2 \lg P_{s,\ M(OH)_2} - \lg P_w - 1/2 \lg [M^{2+}]$$

Calculul mai exact al P_s se obţine dacă se are în vedere factorul de activitate al ionului metalic din soluţie. O valoare aproximativă a factorului de activitate la o tărie ionică dată se obţine din tabelul de mai jos:

Tipul de ion	Tăria ionică *I*			
	1	2	3	4
	0,005	0,01	0,05	0,1
Ion mono-monovalent	0,95	0,93	0,85	0,80
Ion di-divalent	0,80	0,74	0,56	0,46

Utilizând instalaţia prezentată în figura III.21, iniţial se calibrează electrodul de sticlă, după care se titrează soluţii de diferite concentraţii ale unei sări a metalului studiat. In pahare de 200 ml se introduc câte 100 ml soluţie de concentraţiile: 0,001; 0,005; 0,01; 0,02 n şi se titrează cu soluţie alcalină 0,1 n din biuretă, prin agitare, notând pH-ul după fiecare adăugare de titrant. Ca săruri se pot utiliza:: $FeSO_4$, $FeCl_2$, $CuSO_4$, $CdSO_4$ sau $ZnSO_4$. Pentru fiecare concentraţie a sării, datele experimentale se vor trece într-un tabel de forma:

Soluţia de sare supusă titrării	Volumul de soluţie alcalină adăugată, ml	Valoarea măsurată de pH

Din datele obţinute se trasează graficul dependenţei pH-ului de volumul de soluţie de hidroxid adăugat şi se află punctul de întrerupere, după care urmează porţiunea orizontală a acestei curbe, care va defini tocmai pH-ul de precipitare pentru soluţia dată.

Determinând concentraţia ionilor metalului şi cunoscând anionul

care intră în compoziţia sării, se calculează tăria ionică a soluţiei, se ia din tabel valoarea factorului de activitate, calculându-se activitatea ionului metalului în soluţia dată, pentru ca apoi să se calculeze produsul de solubilitate al hidroxidului metalului corespunzător. De asemenea se va trasa graficul dependenţei pH-ului de precipitare de activitatea ionilor metalului.

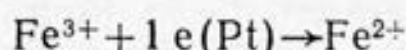
Capitolul III.4

CINETICĂ ELECTROCHIMICĂ

III.4.1. Viteza reacţiilor electrochimice, supratensiunea la electrozi

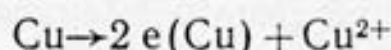
Procesele de la electrozi sunt reacţii chimice heterogene, care au loc la interfaza electrod/soluţie de electrolit. Spre deosebire de celelalte reacţii chimice heterogene, reacţiile de electrod au, cel puţin, o etapă în care intervine transferul de sarcină, tocmai acesta fiind specificul reacţiilor electrochimice.

Viteza reacţiilor electrochimice se defineşte prin numărul de particule încărcate (electroni sau ioni), care traversează în unitatea de timp limita de separare între electrod şi soluţie, raportată la unitatea de suprafaţă a electrodului. Spre exemplu viteza reacţiei catodice:



$$Fe^{3+} + 1\,e(Pt) \rightarrow Fe^{2+}$$

se defineşte prin numărul electronilor care trec în unitatea de timp de pe unitatea de suprafaţă a electrodului de platină pe cationii fierului trivalent, în timp ce viteza reacţiei anodice:



$$Cu \rightarrow 2\,e(Cu) + Cu^{2+}$$

se defineşte prin numărul de cationi Cu^{2+} care trec în soluţie în unitatea de timp de pe unitatea de suprafaţă a electrodului de cupru.

Caracteristica cea mai importantă a reacţiilor de electrod, care le deosebeşte de celelalte reacţii chimice heterogene, este dependenţa energiei de activare a reacţiei de transfer electronic de diferenţa de potenţial electric dintre metal şi soluţia de electrolit. Prin modificarea potenţialului de electrod, se poate modifica aşadar şi energia de activare într-o manieră controlabilă.

O altă caracteristică importantă a reacţiilor electrochimice este aceea că ele sunt puternic influenţate de structura stratului dublu electric.

In cinetica proceselor de electrod, viteza de reacție se exprimă mai ales sub forma densității de curent. Relația dintre viteza de reacție (v, exprimată prin numărul de moli transformați într-o secundă, pe unitatea de suprafață a electrodului) și densitatea de curent (i, intensitatea de curent electric raportată la unitatea de suprafață), poate fi exprimată, ținând seama de legea lui Faraday, cu ajutorul formulei:

$$i = zFv \tag{III.156}$$

Se poate afirma că cinetica electrochimică are ca scop studiul vitezei și mecanismului reacțiilor de electrod și dependența acestor reacții de natura electrică a sistemului (potențial sau sarcină), ca și de parametrii convenționali.

Revenind la reacțiile electrochimice date anterior, trebuie să avem în vedere că la interfaza electrod/soluție, concomitent cu procesele indicate, au loc și reacții inverse, de oxidare a Fe^{2+} până la Fe^{3+} și reducerii Cu^{2+} la Cu. Experimental aceasta se poate stabili utilizând izotopii radioactivi corespunzători.

In general o reacție electrochimică se scrie sub forma:



$$Ox + ze(M) \rightleftharpoons Red \tag{A}$$

Cum s-a menționat anterior, viteza globală a reacției (A) se va defini prin densitatea de curent faradayc:

$$i_F = \vec{i} - \overleftarrow{i} \tag{III.157}$$

unde: $\vec{i}$ — este viteza reacției directe (catodice), A/m^2; $\overleftarrow{i}$ — viteza reacției inverse (anodice).

Relația (III.156) corespunde alegerii semnului pozitiv pentru curentul catodic, deoarece la $\vec{i} > \overleftarrow{i}$ valoarea lui $i_F > 0$. Dimpotrivă, pentru reacțiile electrochimice anodice $\overleftarrow{i} > \vec{i}$ și $i_F < 0$. In condițiile echilibrului electrochimic $i_F = 0$, iar $\vec{i} = \overleftarrow{i} = i_0$, i_0 purtând numele de densitatea curentului de schimb. Cu ajutorul izotopilor radioactivi se poate măsura nemijlocit viteza de transformare a Ox* în Red* în condițiile echilibrului electrochimic.

La introducerea unui electrod într-o soluție de electrolit, la interfaza metal/soluție apare o diferență de potențial, care în cazul echilibrului electrochimic definește potențialul de echilibru ε_e, iar dacă nu s-a stabilit echilibrul (adică pe suprafața electrodului au loc reacții ireversibile), se stabilește așa-numitul potențial mixt sau staționar ε_s. Insă, atât la electrozii cu potențial de echilibru, cât și la cei cu potențial staționar nu trece nici un macrocurent la interfază.

Pentru declanșarea unui proces de electrod, este necesar să treacă un curent de electroliză la interfaza electrod/electrolit. In celulele galvanice curentul electric se obține prin conectarea polilor

celulei cu un conductor metalic, iar în celulele de electroliză curentul de electroliză este aplicat de la o sursă de curent (redresor, acumulator). Se observă că la trecerea curentului de electroliză, la electrozi se produce o variaţie a potenţialului de echilibru sau a potenţialului staţionar. Această variaţie a potenţialului de electrod, la trecerea curentului, se numeşte polarizare electrodică, iar electrodul sau celula galvanică se numeşte polarizat şi, respectiv, polarizată. Potenţialul unui electrod polarizat depinde de curentul ce trece la interfază.

Atunci când polarizarea se referă la electrozi reversibili, la care are loc o singură reacţie de echilibru, ea poartă numele de supratensiune, noţiune ce a fost introdusă în electrochimie de Caspari. In nomenclatura CITCE supratensiunea la electrod se defineşte ca diferenţa dintre potenţialul electric al electrodului la o anumită valoare a curentului şi potenţialul său de echilibru (sau potenţialul staţionar). Dacă supratensiunea sau polarizarea se notează cu η, iar potenţialul electrodului sub curent cu ε_i, vom avea:

$$\eta=\varepsilon_i-\varepsilon_e \text{ (sau } \varepsilon_s\text{)} \tag{III.158}$$

Studiile de cinetică ale proceselor de electrod constau în stabilirea legăturii dintre polarizarea electrodului η şi viteza reacţiei electrochimice, exprimată prin densitatea de curent i. Altfel spus, este necesar să se stabilească dependenţa $\eta=f(i)$, care este exprimată de aşa-numitele curbe de polarizare supratensiune—densitate de curent.

Dacă reacţia electrochimică decurge în condiţii staţionare, sarcina electrodului q şi concentraţia de suprafaţă A_j a diferiţilor componenţi la interfaza electrod/soluţie nu se modifică în timp. In aceste condiţii curentul I care trece prin lanţul electrochimic este egal cu densitatea de curent faradayc i_F, înmulţit cu suprafaţa electrodului s. Astfel, din punctul de vedere al metodologiei, studiul cineticii electrochimice în condiţii staţionare se realizează mai simplu.

In condiţii nestaţionare valorile lui q şi A_j depind de timpul t şi curentul total I nu mai este $i_F \cdot s$. Intr-adevăr, curentul faradayc pozitiv (vezi reacţia (A)) este dat de consumul Ox şi formarea Red; în reacţie participă atât particulele adsorbite Ox, cât şi particulele care vin din volumul de soluţie, iar produsul de reacţie Red se repartizează la suprafaţa electrodului şi volumul soluţiei. Prin urmare:

$$i_F=-nFj_{Ox}-nF\frac{\partial A_{Ox}}{\partial t}=nFj_{Red}+nF\frac{\partial A_{Red}}{\partial t} \tag{III.159}$$

în care j_{Ox} şi j_{Red} sunt fluxurile de substanţe Ox şi Red la suprafaţa electrodului. Densitatea curentului de încărcare este $i_t=-\partial q/\partial t$ unde semnul minus indică micşorarea sarcinii q la suprafaţa electrodului, curentul catodic fiind considerat pozitiv. Densitatea totală de curent $i=i_F+i_t$, încât:

$$i=-nFj_{Ox}-nF\frac{\partial A_{Ox}}{\partial t}-\frac{\partial q}{\partial t}=nFj_{Red}+nF\frac{\partial A_{Red}}{\partial t}-\frac{\partial q}{\partial t} \quad (III.160)$$

Dacă Ox şi Red sunt adsorbiţi specific pe suprafaţa electrodului, sarcina q depinde de concentraţiile de suprafaţă A_{Ox} şi A_{Red}. In aceste condiţii separarea sarcinilor totale $Q''=q+nFA_{Ox}$ şi $Q'=q-nFA_{Red}$ în componente individuale cu ajutorul unor măsurători electrice experimentale nu este posibilă. După cum rezultă din ecuaţia (III.160):

$$i=-nFj_{Ox}-\frac{\partial Q''}{\partial t}=nFj_{Red}-\frac{\partial Q'}{\partial t} \quad (III.161)$$

Din valoarea lui i, obţinută experimental, nu este posibilă separarea procesului faradayc i_F. Pentru rezolvarea acestei probleme sunt necesare metode neelectrice, cu ajutorul cărora s-ar putea înregistra dependenţa A_{Ox} şi A_{Red} de t in intervale foarte scurte de timp. O astfel de posibilitate o oferă metodele optice de studiu al suprafeţei electrozilor, deşi şi în prezent această problemă rămâne deschisă.

Dacă Ox şi Red nu sunt adsorbiţi specific la limita de separare electrod/soluţie, atunci când fondul electrolitic este în exces, se poate spune că $A_{Ox}\approx A_{Red}\approx 0$ şi se poate scrie:

$$i\approx i_F-\frac{\partial q}{\partial t} \quad (III.162)$$

unde curentul de încărcare $-\partial q/\partial t$ se poate determina fie măsurându-l într-o soluţie în care este numai fondul electrolitic, fie extrapolând i la $t=0$ (în presupunerea că procesul de încărcare al stratului dublu are loc mai repede decât procesul faradayc).

Orice reacţie electrochimică reprezintă un proces complex în trepte, încât stadiile principale ale unei reacţii electrochimice globale pot fi redate astfel:

a) transferul de masă (prin difuzie sau convecţie) din soluţie spre interfază, pentru a înlocui moleculele consumate la electrozi în timpul electrolizei;

b) adsorbţia ionilor sau moleculelor pe planul Helmholtz extern al stratului dublu electric, unde are loc reacţia electrochimică;

c) desolvatarea speciilor chimice care reacţionează la electrozi;

d) transformări ale speciilor chimice adsorbite înainte sau după reacţia de transfer de sarcină;

e) reacţia de transfer de sarcină (cedarea sau acceptarea de electroni prin intermediul electrodului), care constituie reacţia electrochimică propriu-zisă şi numai prezenţa ei în secvenţa unei reacţii globale dă caracterul de proces electrochimic;

f) adsorbţia produşilor primari formaţi electrochimic;

g) desorbţia acestor produşi;

h) difuzia de la suprafaţa electrozilor a produşilor formaţi.

Deoarece într-o reacţie electrochimică globală etapele de mai sus sunt consecutive, nu este obligatoriu ca ele să aibă loc în totali-

tate. Astfel în unele procese de electrod anumite stadii pot lipsi, cu excepţia stadiului de transfer de sarcină, care, aşa cum s-a menţionat, este un stadiu obligatoriu pentru orice reacţie electrochimică.

Ca şi orice proces ce decurge în mai multe etape, viteza reacţiei electrochimice este limitată de etapa cea mai lentă. Aceasta înseamnă că legităţile procesului global sunt determinate de legităţile cinetice ale etapei cele mai lente.

Deviaţia potenţialului de electrod de la valoarea de echilibru sau cea staţionară, la trecerea curentului de electroliză, poate avea mai multe cauze. După natura acestor cauze, se definesc şi supratensiunile corespunzătoare, astfel vom distinge:

a) Supratensiunea de difuzie (polarizarea de difuzie η_d), care este o consecinţă a descreşterii concentraţiei reactanţilor în stratul dublu electric sau a acumulării produşilor de reacţie, datorită difuziei lente a speciilor electroactive spre sau de la stratul dublu electric. Deoarece acest fel de supratensiune este des întâlnită în procesele de electrod, ea este una din cele mai importante probleme ale cineticii de electrod;

b) Supratensiunea de transfer de sarcină sau supratensiunea de activare η_t, care se datoreşte transferului lent al sarcinii electronice de la electrod la specia electroactivă din soluţie, sau procesului lent de transfer al sarcinii în direcţie opusă. Supratensiunea de transfer este cea mai importantă în cinetica de electrod, deoarece depinde direct de potenţial;

c) Supratensiunea de reacţie η_r, care se manifestă atunci când stadiul transferului de sarcină este precedat sau succedat de reacţii chimice lente, care modifică concentraţia speciilor electroactive (reactanţi sau produşi de reacţie). Supratensiunea de difuzie şi supratensiunea de reacţie se datoresc variaţiei concentraţiei la stratul dublu electric al speciilor electroactive şi din acest motiv sunt cunoscute sub denumirea mai generală de supratensiune de concentraţie. Supratensiunea de concentraţie se mai numeşte şi polarizare reversibilă, deoarece variaţia potenţialului de la valoarea de echilibru se datoreşte variaţiei speciilor electroactive din stratul dublu electric faţă de concentraţia din soluţie.

d) Supratensiunea de cristalizare, care apare atunci când produsul reacţiei de transfer de sarcină este încorporat lent în reţeaua cristalină a electrodului;

e) Supratensiunea de rezistenţă care se datoreşte apariţiei unei rezistenţe electrice la suprafaţa electrodului. Această rezistenţă cauzată de formarea unui film de oxid sau de sare, care acoperă în întregime suprafaţa. În acest caz cu cât va fi mai mare rezistenţa filmului sau curentul electric, cu atât căderea de potenţial prin film va fi mai mare. Această cădere ohmică de potenţial, de fapt, nu este o adevărată supratensiune şi de aceea se mai numeşte pseudosupratensiune ohmică. În multe cazuri ea poate atinge valori mari (zeci sau chiar sute de volţi), ceea ce conduce la acoperirea tuturor celorlalte forme ale supratensiunii. Din acest motiv, în

măsurătorile de polarizare este necesar ca această cădere ohmică să fie exclusă.

III.4.2. Cinetica electrochimică pe electrodul picător de mercur

Pentru cercetarea legităților cinetice ale reacțiilor electrochimice și stabilirea mecanismului lor, deseori se folosesc electrozii picători de mercur, galiu, aliajele mercurului și galiului cu indiu, taliu și alte metale. O utilizare mai largă o are electrodul picător de mercur, aplicat pentru prima dată în studiile electrochimice de savantul ceh I. Heyrovski în 1922. La propunerea lui Heyrovski, dependența curentului ce străbate electrodul picător de mercur de potențialul electrodului a fost denumită polarogramă, iar metoda măsurării curbelor de polarizare a electrozilor picători, polarografică.

Electrodul picător de mercur are următoarele avantaje față de ceilalți electrozi:

a) suprafața lui se reînnoiește periodic, ceea ce permite efectuarea măsurătorilor trecând de la o densitate de curent de polarizare la alta, fără ca prin aceasta să se modifice caracteristicile suprafeței;

b) spre deosebire de electrozii solizi, suprafața picăturii de mercur este omogenă;

c) formarea rețelei cristaline nu se produce la electroliza cu catod de mercur și, prin urmare, procesul nu este legat de pierderi energetice, inevitabile în cazul formării unei noi suprafețe a cristalului;

d) Suprafața reală a picăturii de mercur este egală cu suprafața ei vizibilă;

e) Căderea ritmică a picăturilor și reînnoirea lor provoacă apariția unei polarizări de concentrație constantă. Fiecare picătură desprinzându-se atrage cu ea stratul de soluție aderent și apariția stratului de difuzie reîncepe de fiecare dată.

Dacă viteza reacției de electroreducere (A) este limitată de viteza transferului de masă al substanței Ox prin mecanismul de difuzie, iar reacția se desfășoară pe electrodul sferic de rază constantă r_0, atunci densitatea curentului limită de difuzie i_d al reacției electrochimice se definește prin ecuația:

$$i_d = nFD_{Ox}\frac{c^0_{Ox}}{\sqrt{\pi D_{Ox}t}} + nFD_{Ox}\frac{c^0_{Ox}}{r_0} \qquad \text{(III.163)}$$

Această ecuație s-a obținut pentru condițiile limită: $c_{Ox}(r_0, t) =$

$=0$; $c_{Ox}(\infty, t)=c^0_{Ox}$ și $c_{Ox}(r, 0)=c^0_{Ox}$. Prima condiție înseamnă că potențialul dat corespunde domeniului curentului limită de difuzie; a doua condiție arată că la $r>r_0$, concentrația substanței ce reacționează este egală cu concentrația de volum a soluției, iar a treia condiție înseamnă că pentru orice $r>r_0$, la momentul inițial concentrația reactantului este egală cu concentrația de volum. Dacă la $\varepsilon=\text{const}$ $c_{Ox}\neq0$, atunci:

$$i=nFD_{Ox}\frac{c^0_{Ox}-c^s_{Ox}}{\sqrt{\pi D_{Ox}t}}+nFD_{Ox}\frac{c^0_{Ox}-c^s_{Ox}}{r_0} \qquad \text{(III.164)}$$

unde: c^s_{Ox} — concentrația Ox în stratul dublu electric; D_{Ox} — coeficientul de difuzie al Ox.

In ecuațiile (III.163) și (III.164) primul termen depinde de timpul de desfășurare al reacției și definește curentul nestaționar. Curentul staționar este caracterizat de al doilea termen al acestor ecuații. Fracțiunile curenților, nestaționar și staționar, care străbat electrodul sferic de rază $r_0=1$ mm, depind de timpul de aplicare al potențialului și la $D_{Ox}=10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$ sunt:

t	4 s	5 min	7 ore
$i_{nestaționar}$, %	90	50	10
$i_{staționar}$, %	10	50	90

Deoarece timpul de viață al picăturii de mercur în condițiile polarografiei constituie câteva secunde, în concordanță cu calculul prezentat, se consideră numai primul termen din dreapta al ecuațiilor (III.163) și (III.164).

Pentru componenta curentului faradayc nestaționar se utilizează relația de calcul:

$$I_d=i_dS=4\sqrt{\pi}\left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{2/3} nFD^{1/2}_{Ox}m^{2/3}t^{1/6}c^0_{Ox} \qquad \text{(III.165)}$$

Ecuația (III.165) este aproximativă nu numai datorită faptului că în deducerea sa s-a considerat numai primul termen al relației (III.163), dar și din cauză că s-a presupus că electrodul este sferic imobil. In același timp, în cazul picăturii a cărei suprafață este în creștere, are loc deplasarea acesteia la întâlnirea cu fluxul de difuzie, astfel grosimea reală a stratului de difuzie este mai mică decât a sferei imobile. După cum a arătat Ilkovič (1934), considerarea acestui efect conduce la creșterea densității de curent de $(7/3)^{1/2}=1{,}525$ ori în presupunerea creșterii radiale a picăturii. Astfel la 25°C, când $\rho=13{,}534\cdot10^3$ kg/m³, ecuația (III.165) devine:

$$I_d=0{,}734\cdot10^{-2}nFD^{1/2}_{Ox}\,m^{2/3}t^{1/6}c^0_{Ox}=At^{1/6} \qquad \text{(III.166)}$$

în care coeficientul $0{,}734\cdot10^{-2}$ corespunde următoarelor dimensiuni: $[I]=\text{A}$; $[F]=\text{C/mol}$; $[D_{Ox}]=\text{m}^2/\text{s}$; $[m]=\text{kg/s}$; $[t]=s$ și $[c_{Ox}]=$

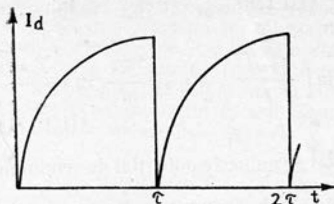


Fig. III.25. Dependența curentului limită de difuzie de timp

$=$mol/m^3. Ecuația (III.166) descrie curentul faradayc de difuzie limită al sferei, al cărei volum este în creștere la orice moment t și poartă numele de ecuația lui Ilkovič pentru curentul instantaneu.

Dependența $I_d=f(t)$ se poate înregistra cu ajutorul oricărui aparat, fără inerție, de exemplu cu ajutorul unui oscilograf catodic sau galvanometru cu perioadă scurtă, perioada oscilațiilor proprii ale galvanometrului este considerabil mai mică decât perioada de picurare τ. Dependența $I_d=f(t)$ corespunzătoare ecuației (III.166) este prezentată în figura III.25.

Prin utilizarea galvanometrelor cu perioadă de oscilație proprie mare ($T \gg \tau$), se măsoară un curent mediu $\overline{I_d}$, definit prin relația:

$$\overline{I_d}=\frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} At^{1/6}\mathrm{d}t=0{,}629\cdot 10^{-2}nFD_{Ox}^{1/2}\ m^{2/3}\tau^{1/6}c_{Ox}^{0} \qquad \text{(III.167)}$$

In literatură această ecuație a primit denumirea de ecuația lui Ilkovič pentru curentul mediu.

Pentru stabilirea ecuației polarogramei, când pe mercur are loc reacția (A), se utilizează ecuația lui Nernst:

$$\varepsilon=\varepsilon^0+\frac{RT}{nF}\ \ln\left[\frac{c_{Ox}\,(x=0)}{c_{Red}\,(x=0)}\right] \qquad \text{(III.168)}$$

unde: x — distanța de la suprafața electrodului; c_{Ox} și c_{Red} — concentrațiile substanțelor Ox și Red, care sunt funcții de x și t; ε^0— potențialul reversibil standard pentru reacția (A). Ecuația generală pentru curentul mediu la $c_{Ox}\neq 0$ va fi:

$$\overline{I}=0{,}629\cdot 10^{-2}nFD_{Ox}^{1/2}\ m^{2/3}\tau^{1/6}(\ c_{Ox}^{0}-c_{Ox}^{s}) \qquad \text{(III.169)}$$

Dacă substanțele Ox și Red nu se adsorb pe mercur, fluxul substanței Ox la suprafața electrodului din soluție este egal cu fluxul substanței Red de la suprafața mercurului în soluție sau în volumul picăturii de mercur și la $c_{Red}^{0}=0$ rezultă:

$$\overline{I}=0{,}629\cdot 10^{-2}nFD_{Red}^{1/2}\ m^{2/3}\tau^{1/6}c_{Red}^{s} \qquad \text{(III.170)}$$

Definind din ecuaţiile (III.169) şi (III.170) c^s_{Ox} şi c^s_{Red} şi înlocuindu-le în ecuaţia (III.168), obţinem:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2nF}\ln\left(\frac{D_{Red}}{D_{Ox}}\right) + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{\overline{I}_d - \overline{I}}{\overline{I}}\right) = \varepsilon_{1/2} + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{\overline{I}_d - \overline{I}}{\overline{I}}\right) \qquad \text{(III.171)}$$

Mărimea $\varepsilon_{1/2} = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2nF}\ln\left(\frac{D_{Red}}{D_{Ox}}\right)$ se numeşte potenţial de semiundă iar ecuaţia (III.171) este cunoscută sub denumirea de ecuaţia undei polarografice catodice reversibile a lui Heyrovski-Ilkovič. Rezolvând această ecuaţie în raport cu curentul, se obţine:

$$\overline{I} = \frac{\overline{I}_d}{1+P} \qquad \text{(III.172)}$$

unde $P = \exp[nF(\varepsilon - \varepsilon_{1/2})/RT]$. Ecuaţiile (III.171) şi (III.172) descriu viteza reacţiei electrochimice (A), al cărei stadiu limită este dat de difuzia substanţelor reactante Ox şi Red, aşa cum este prezentat în figura III.26.

Pe baza relaţiei (III.167) curentul limită de difuzie a reactantului este direct proporţional cu concentraţia sa. Este logic că pentru obţinerea curentului, care corespunde procesului faradayc pe picătura de mercur, curentul măsurat experimental este corectat cu un curent rezidual, măsurat în soluţia ce conţine numai fondul electrolitic, deci în absenţa reactantului. Curentul rezidual reprezintă suma curentului de încărcare, care este datorat prezenţei pe suprafaţa mercurului a stratului dublu electric şi a curentului fa-

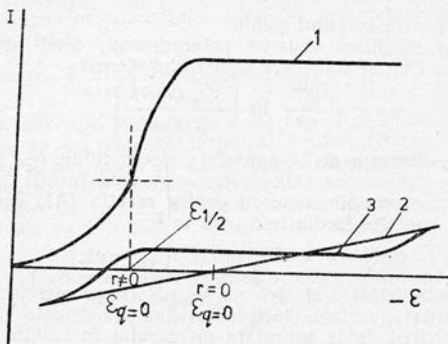


Fig. III.26. Dependenţa curentului electrodului picător de potenţial pentru: *1* — reacţia electrochimică; *2* — curentul de încărcare în soluţia sării anorganice; *3* — curentul de încărcare în soluţia aceleiaşi sări cu adaos de substanţă organică

radayc legat de procesele de reducere sau oxidare ale impurităților care sunt prezente în soluție. La purificarea riguroasă a fondului electrolitic de impuritățile electrochimic active (urme de oxigen și alte substanțe), curentul rezidual de pe electrodul picător de mercur, practic, este egal cu curentul de încărcare. La o valoare dată a potențialului ε, când densitatea de sarcină q=const, curentul de încărcare este egal cu:

$$I_i = -\frac{d(q \cdot s)}{dt} \quad \text{(III.173)}$$

După cum rezultă din ecuația de mai sus, curentul polarografic de încărcare este legat de creșterea continuă în timp a suprafeței s a electrodului picător de mercur. În concordanță cu ecuația (III.173), curentul mediu de încărcare $\overline{I}_i$ va fi:

$$\overline{I}_i = \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} I_i dt = -\frac{qs_{\tau}}{\tau} \quad \text{(III.174)}$$

unde s_{τ} reprezintă suprafața maximă a picăturii de mercur la $t=\tau$.

În soluțiile sărurilor anorganice dependența $\overline{I}_i$ de potențial are forma curbei 2 din figura III.26. La $\varepsilon_{q=0}$ curentul de încărcare este egal cu zero și se modifică aproape liniar o dată cu creșterea potențialului catodic al electrodului. Totuși unghiul de deviație al dependenței liniare $\overline{I}_i = f(\varepsilon)$ la $q>0$ și $q<0$ este diferit, deoarece capacitatea stratului dublu al mercurului la adsorbția anionilor este mai mare decât la adsorbția cationilor. Dacă în soluția electrolitului de fond, în absența oxigenului, se introduce o substanță organică, care nu se reduce, dar se adsoarbe pe mercur, dependența curentului de încărcare de potențial se modifică în concordanță cu modificarea formei curbei *3* din figura III.26. Prezența curentului de încărcare stabilește limita de concentrație a substanțelor, care poate fi determinată prin metoda polarografică. În cazul metodei polarografice clasice, limita inferioară de concentrație este de $\approx 10^{-5}$ mol/l. În prezent, există polarografe care sunt prevăzute cu dispozitive pentru compensarea liniară automată a curentului de încărcare. Totuși curentul de încărcare nu este strict funcție liniară de potențial și la sumarea cu curentul de reducere sau oxidare a impurităților care sunt în soluție dependența polarizației fondului electrolitic se complică și mai mult. Din acest motiv, pentru studii exacte, la înregistrarea polarogramelor nu se poate folosi compensarea automată a curentului de fond, ci este necesar să se obțină curba de polarizare a fondului fiecărei soluții și să se corecteze curba de polarizare a reacției electrochimice studiate.

Studiul caracterului de difuzie al curentului prin desfășurarea reacției electrochimice la electrodul picător de mercur, ne indică dependența $I_d = A\tau^{1/6}$. În același timp, curentul de încărcare I_i, care apare la electrodul picător de mercur, are o altă dependență de timp (timpul creșterii picăturii), știind că:

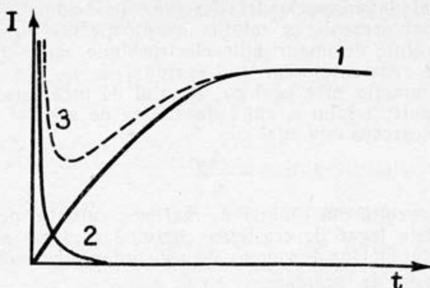


Fig. III.27. Dependența curentului de timpul de creștere al picăturii la ε=const: *1* — curent de difuzie; *2* — curent de încărcare; *3* — curentul total

$$\frac{ds}{dt}=km^{2/3}t^{-1/3} \qquad \text{(III.175)}$$

expresia pentru curentul de încărcare este:

$$I_t=-km^{2/3}t^{-1/3}q \qquad \text{(III.176)}$$

Curba dependenței curentului total de timp la potențial constant va fi descrisă de ecuația:

$$I_{\text{total}}=k_1t^{1/6}+k_2t^{-1/3} \qquad \text{(III.177)}$$

În concordanță cu ecuația (III.177), pe curba dependenței curentului total de timpul creșterii picăturii inițial se înregistrează o scădere bruscă, iar apoi creșterea curentului (datorită desfășurării procesului electrochimic), așa cum este prezentat în figura III.27.

Criteriul de bază al naturii curenților polarografici, de difuzie, îl constituie dependența liniară a curentului limită de radicalul înălțimii coloanei de mercur *h*, din instalația polarografică (*h* reprezintă distanța dintre nivelul superior al mercurului din rezervor și capătul inferior al capilarei electrodului picător de mercur). Dacă la ε=const și concentrație constantă a substanței active se modifică înălțimea coloanei de mercur, atunci concomitent se modifică viteza scurgerii mercurului *m* și perioada picurării τ, când $m=k_1h$, iar $\tau=k_2/h$. Introducând aceste valori în ecuația lui Ilkovič și reunind constantele, obținem:

$$\bar{I}_d=k\sqrt{h} \qquad \text{(III.178)}$$

Dependența liniară indică faptul că natura curentului limită este datorată difuziei.

Ecuația (III.171) a fost introdusă considerând ecuația lui Nernst (III.168), care este aplicabilă dacă nu este încălcat echilibrul sta-

diului descărcare—ionizare. Din acest motiv, pentru demonstrarea faptului că curentul este datorat difuziei, criteriul principal decurge din ecuaţia (III.171) prin dependenţa liniară a lui ε de $\ln[\overline{I}_d-\overline{I})/\overline{I}]$ cu panta egală cu RT/nF. Din valoarea pantei se pot determina numărul de electroni n ce sunt implicaţi în reacţie. Pentru procesele de electrod, ale căror viteză este limitată de stadiul difuziei, potenţialul de semiundă nu depinde de concentraţia substanţei electrochimic active şi se obţine una şi aceeaşi valoare $\varepsilon_{1/2}\approx\approx\varepsilon^0$ pentru procesele anodic şi catodic, iar dacă în soluţie sunt prezenţi concomitent ambii componenţi, atunci se obţine numai o undă comună.

Când în soluţie sunt câteva specii, care se pot reduce, polarograma este reprezentată de o curbă în trepte. Fiecare undă a acestei curbe corespunde reducerii unei anumite specii. Astfel, metoda polarografică dă posibilitatea efectuării analizei cantitative şi calitative a sistemelor multicomponente.

III.4.3. Maximele pe curbele polarografice

Pe curbele polarografice, la trecerea de la curba ascendentă la treapta curentului limită, adeseori se observă abaterea curbei de la forma teoretică, prin creşterea bruscă a curentului pe o mică porţiune a curbei, urmată de o cădere bruscă. Aspectul unei astfel de curbe este arătat în figura III.28. Apariţia acestor maxime este datorată agitării lichidului, provocată de micşorarea suprafeţei mercurului. Vom enumera în continuare cauzele care pot provoca mişcările suprafeţei **mercurului:**

1) Însuşi procesul de curgere a picăturii de mercur din capilară duce la mişcări tangenţiale ale suprafeţei picăturii;

2) Interacţiunea suprafeţei încărcate a mercurului cu câmpul

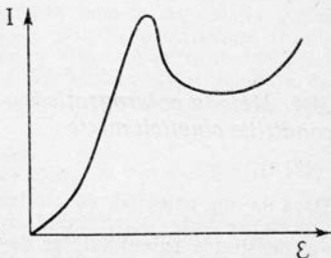


Fig. III.28. Apariţia maximului pe curba polarografică

electric al curentului, după cum au arătat Frumkin și Levici, duce, de asemenea, la mișcări tangențiale ale suprafeței mercurului;

3) Distribuția curentului pe picătura de mercur nu este uniformă, deoarece pereții capilarei acoperă partea superioară a picăturii.

Neuniformizarea polarizării duce la tensiuni superficiale diferite pe anumite porțiuni ale picăturii. Aceste diferențe ale valorilor tensiunilor superficiale duc, de asemenea, la mișcări tangențiale ale suprafeței mercurului și, prin urmare, la agitarea soluției. Variația potențialului electrodului picător o dată cu variația densității de curent $d\varepsilon/di$, este relativ mică pe porțiunea ascendentă a curbei și crește brusc în momentul trecerii la treapta curentului limită. Corespunzător cu aceasta, cea mai mică variație a densității de curent, în cazul apropierii de curentul limită, va provoca pe curba polarografică o variație bruscă a valorii tensiunii superficiale și o agitare pronunțată la suprafața mercurului. Mișcările provocate de neuniformitatea polarizării își schimbă sensul după ce suprafața mercurului își schimbă semnul sarcinii (la punctul maxim al curbei electrocapilare).

Însumarea celor trei forme de mișcare conduce la maxime foarte pronunțate, care dispar însă atunci când sensul acestor mișcări este diferit. Frumkin și colaboratorii săi au înregistrat curbele $I=f(\varepsilon)$ pe mercur la temperaturi mai mari și mai mici cu 1°C decât punctul de congelare al mercurului. În primul caz pe curba $I=f(\varepsilon)$ se observă un maxim foarte clar, în timp ce în al doilea caz punctul maxim lipsește, ceea ce confirmă valabilitatea ipotezei că maximele apar în urma agitării soluției provocate de mișcările suprafeței mercurului. Introducerea în soluție a substanțelor superficial active taie maximul curbei electrocapilare, adică uniformizează tensiunea superficială a suprafeței mercurului pe un domeniu considerabil de potențial. O astfel de uniformizare a tensiunii superficiale duce la înlăturarea mișcărilor, datorate neuniformității polarizării, și deseori aplatizează complet maximele polarografice. În funcție de cauzele care conduc la mișcările tangențiale ale suprafeței picăturii de mercur, maximele polarografice pot fi de ordinul *1, 2* sau *3*.

III.4.4. Metoda polarografică în condițiile cineticii mixte

Dacă la un potențial de electrod dat $\varepsilon=\text{const}$ viteza reacției electrochimice este determinată de stadiul descărcare—ionizare, atunci densitatea curentului faradayc nu depinde de timp, iar curentul instantaneu al reacției pe electrodul picător de mercur $I_F=$

$=i_F s$ este proporțional cu timpul la puterea 2/3. De aceea pentru curentul total, în loc de relația (III.177), obținem:

$$I_{total}=k_1 t^{2/3}+k_2 t^{-1/3} \qquad \text{(III.179)}$$

Astfel, din panta dependenței $\lg I$ de $\lg t$, la valori nu prea mici ale lui t (când al doilea termen din relațiile (III.177) și (III.179) este mic), se pot pune în evidență stadiile lente de difuzie și descărcare—ionizare.

Pe de altă parte, când stadiul limitativ este stadiul descărcare—ionizare și la $\varepsilon=\text{const}$, când densitatea de curent nu depinde de timp, curentul măsurat nu trebuie să depindă de înălțimea coloanei de mercur. Acesta este cel de-al doilea criteriu care permite să se diferențieze stadiul difuziei și cel de descărcare—ionizare în condițiile electrodului picător de mercur.

Dacă reacțiile electrochimice de reducere a cationilor sau moleculelor neutre, care au loc pe electrodul picător de mercur, se limitează concomitent prin stadiile de difuzie și descărcare—ionizare, atunci ecuația pentru cinetica mixtă deseori se scrie sub forma:

$$\varepsilon=\varepsilon_{1/2}+\frac{RT}{\alpha nF}\ln\left(\frac{\bar{I}_d-\bar{I}}{\bar{I}}\right) \qquad \text{(III.180)}$$

unde:

$$\varepsilon_{1/2}=\text{const}+\frac{RT}{\alpha nF}\left(\frac{c^0_{Ox}}{\bar{I}_d}\right)+\left(1-\frac{z_{Ox}}{\alpha n}\right)\Psi_1 \qquad \text{(III.181)}$$

în care: α — coeficientul de transport ($0\leqslant\alpha\leqslant 1$); z_{Ox} — sarcina speciei Ox cu considerarea semnului; Ψ_1 — potențialul la suprafața localizării centrelor electrice ale particulelor reactante adsorbite, din care s-a scăzut potențialul ce caracterizează particulele în volumul soluției. Valoarea constantei în expresia (III.181) este corelată cu potențialul standard ε^0, constanta de viteză absolută k^0_r a reacției electrochimice și cu valorile absolute ale energiei standard specifice de adsorbție a Ox și Red, notate cu g_{Ox} și g_{Red}. Dependența curentului de potențial și în acest caz are formă de undă, de aceea ecuația (III.180) poartă numele de ecuația undei polarografice ireversibile. În condițiile difuziei nestaționare la suprafața electrodului picător, această ecuație este aproximativă, dar pe baza unor caracteristici se poate diferenția unda ireversibilă de cea reversibilă. De exemplu panta undei ireversibile la $\varepsilon=\varepsilon_{1/2}$ este egală cu:

$$-\left(\frac{dI}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon_{1/2}}=\frac{\bar{I}_d\alpha nF}{4RT} \qquad \text{(III.182)}$$

Valoarea pantei este mai mică decât a undei reversibile, deoarece diferă prin coeficientul $\alpha<1$. Dacă datele experimentale sunt reprezentate în coordonatele $\varepsilon\div\ln[(\bar{I}_d-\bar{I})/\bar{I}]$, se observă o depen-

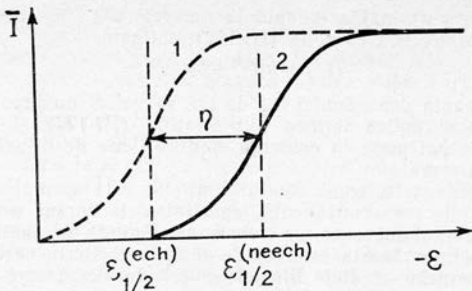


Fig. III. 29. Undele polarografice: *1* — reversibilă; *2* — ireversibilă

dență liniară și pentru undele ireversibile, dar panta egală cu $RT/\alpha nF$ în acest caz este mai mare.

Potențialul semiundei polarogramei ireversibile al procesului catodic este pronunțat deplasat spre partea negativă, în comparație cu valoarea de echilibru $\varepsilon_{1/2}$, deplasare ce este aproximativ egală cu supratensiunea procesului, așa cum rezultă din figura III.29. Din figura de mai sus se observă că supratensiunea procesului în acest caz se definește ca diferența potențialelor de semiundă ireversibil $\varepsilon_{1/2}^{(neech)}$ și reversibil $\varepsilon_{1/2}^{(ech)}$. Menționăm că potențialul de semiundă al procesului ireversibil nu are o valoare constantă și depinde atât de compoziția soluției, cât și de parametrii instalației: viteza de curgere a mercurului și perioada picurării. Un exemplu tipic de polarogramă ireversibilă îl constituie unda reducerii ionului de oxoniu.

Porțiunile curbelor de polarizare, unde curentul nu depinde de potențial, corespunde curentului limită, determinat de viteza transportului de masă. În domeniul minimului pe curbele $\overline{I}=f(\varepsilon)$, unde $\overline{I}<\overline{I}_d$, curentul corespunde cineticii mixte, iar pentru calcularea vitezei de reacție, determinată de stadiul lent descărcare—ionizare, este necesar să se introducă corecția privind polarizarea de concentrație. În soluțiile diluate cu electrolit de fond, când $q>0$, curbele $\overline{I}=f(\varepsilon)$ ale reacției de reducere ale anionilor sunt deformate de maximul polarografic care apare, ceea ce nu permite studiul cineticii acestor procese.

Viteza reducerii anionilor crește o dată cu creșterea sarcinii și a proprietății de adsorbție ale cationilor anorganici. Cationii anorganici accelerează reacția reducerii anionilor, iar anionii organici frânează procesul de la electrod. Acțiunea diferită a ionilor organici adsorbiți indică faptul că influența lor este legată în principal de modificarea potențialului Ψ_1.

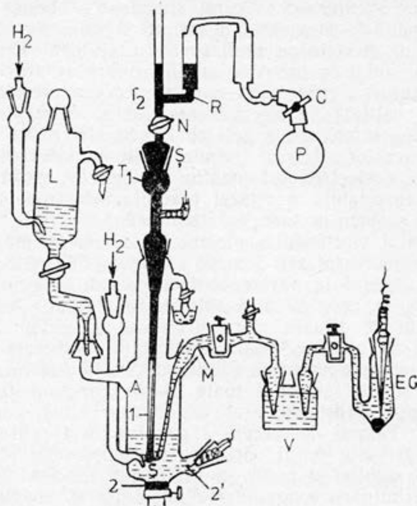


Fig. III. 30. Schema instalației metodei polarografice: *A* — partea centrală; *1* — capilară; T_1, T_2 — tuburi de sticlă; *Ș* — șliful; *R* — rezervor pentru mercur; *P* — pară de cauciuc; *C* — clemă; *S* — picătură; *f* — fir de platină; *2* — partea inferioară a celulei; *2'* — electrod din platină; *EC* — electrod saturat (1 m de calomel); *V* — vas cu soluție saturată; *L* — vas lateral; *N* — robinet

III.4.5. Celula polarografică și metoda obținerii polarogramelor

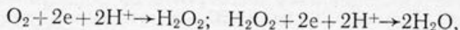
In figura III.30 reprezentăm schema instalației pentru obținerea curbelor de polarizare pe electrodul picător de mercur. În partea centrală *A* a celulei electrochimice, prin intermediul unui dop șlifat în poziție verticală, se introduce capilara *1* sudată la tubul de sticlă T_1, prevăzut cu șliful *Ș*, cu ajutorul căruia capilara se unește prin tubul de sticlă T_2 cu rezervorul pentru mercur *R*. Rezervorul este în legătură printr-un tub de cauciuc cu o pară *P*. Cu ajutorul acestei pare de cauciuc și clemei *C*, se poate regla înălțimea coloanei de mercur, deasupra capilariei, realizând timpul necesar formării picăturii.

La înălțime constantă a coloanei de mercur, la capătul capilarei se formează picături de mercur, care la intervale egale de timp (de

câteva secunde) se desprind de capilară și cad în partea inferioară a celulei. Picătura *S*, a cărei dimensiune crește o dată cu formarea sa până la momentul desprinderii sale, servește ca electrod, iar contactul electric se realizează cu ajutorul firului de platină *f*, care este sudat în tubul de sticlă în care se află mercur.

La măsurarea curentului, care trece prin electrodul picător de mercur, în calitate de electrod auxiliar se folosește sau mercurul de pe partea inferioară a celulei *2*, sau electrodul din platină *2'*. Suprafața acestor electrozi trebuie să fie considerabil mai mare decât suprafața electrodului picător de mercur, pentru a asigura o încetinire apreciabilă a vitezei reacțiilor electrochimice la electrozii indicați și, prin urmare, polarizarea lor.

Potențialul electrodului picător de obicei se măsoară în raport cu electrodul saturat sau 1 m de calomel (*EC*). Electrodul de calomel este conectat la partea centrală a celulei printr-o cheie electrolitică *M*, în care se află soluție de studiat. Pentru eliminarea potențialului de difuzie, între electrodul de calomel și cheia electrolitică *M* se introduce vasul *V* cu soluție saturată de KCl. Înainte de începerea experienței, soluția de studiat se introduce în vasul lateral *L*, și apoi se suflă toate părțile componente ale celulei cu gaz inert pur (hidrogen, azot, argon sau heliu), pentru eliminarea oxigenului. Timpul de trecere a gazului inert prin soluție și toate celelalte părți ale celulei depinde de construcția sa, volumul său, compoziția soluției și poate să varieze în limitele 0,5—3,0 ore. Necesitatea eliminării oxigenului din soluție și efectuarea măsurătorilor în atmosferă de gaz inert sunt legate de reducerea oxigenului pe electrodul picător de mercur într-un domeniu larg de potențial. Reducerea oxigenului pe electrodul de mercur decurge în două stadii succesive:



$$O_2 + 2e + 2H^+ \rightarrow H_2O_2; \quad H_2O_2 + 2e + 2H^+ \rightarrow 2H_2O,$$

cărora pe polarogramă le corespund două unde.

După eliminarea oxigenului din soluție și celulă, soluția din vasul lateral *L* se trece în partea centrală a celulei și sub presiunea gazului se completează cu soluție cheia electrolitică. În timpul obținerii curbelor de polarizare $\overline{I} = f(\varepsilon)$, nu se mai admite gaz prin celulă, pentru a nu perturba curgerea uniformă a mercurului din capilară. La terminarea măsurătorilor celula se îndepărtează, capilara se spală de câteva ori cu apă bidistilată și capătul acesteia se introduce într-un pahar cu mercur sau apă bidistilată. Robinetul *N* se închide pentru întreruperea curgerii mercurului. Acest robinet trebuie să fie foarte bine etanș și uns cu vaselină de vacuum, altfel mercurul poate să curgă datorită presiunii mari a coloanei de mercur în tubul T_2. Prin efectuarea experimentului, toate șlifurile și robinetele (în afară de acelea în contact cu mercurul) se umezesc cu apă bidistilată în scopul reducerii cantității de oxigen din aer care ar putea pătrunde în celulă.

Pentru eliminarea transportului prin migrație al speciei care se reduce, se adaugă așa-numitul electrolit de fond sau fondul

electrolitic într-o concentrație suficient de mare (≈ 1 m). Ca electroliți de fond se folosesc săruri ale căror cationi se reduc la valori ridicate ale potențialelor catodice, iar dizolvarea mercurului în prezența anionului sării are loc la valori destul de ridicate ale potențialelor anodice. Alegerea fondului electrolitic determină domeniul potențialelor în care este posibilă determinarea analitică sau studiul cineticii reacției electrochimice. Cel mai frecvent în calitate de electroliți de fond se folosesc săruri ale metalelor alcaline și baze de tetraalchilamoniu.

Pentru efectuarea lucrărilor, urmează să se respecte următoarea succesiune a operațiilor:

a) pregătirea soluțiilor de studiat, luând toate măsurile referitoare la puritatea reactivilor și a apei utilizate;

b) spălarea corespunzătoare a tuturor detaliilor celulei polarografice, inițial cu apă, după care cu soluție concentrată caldă de H_2SO_4 de puritate analitică, apoi din nou cu apă și în final cu apă bidistilată;

c) asamblarea celulei și stabilirea înălțimii coloanei de mercur, astfel încât timpul de picurare cu apă bidistilată să fie de 6—7 s;

d) timp de 15 min se suflă hidrogen prin vasul lateral *L* și partea centrală a celulei A;

e) se închide robinetul dintre părțile celulei *A* și *L*, în vasul *L* se introduce soluția de studiat și timp de o oră se suflă hidrogen pentru îndepărtarea oxigenului dizolvat;

f) sub presiunea hidrogenului soluția de studiat din vasul *L* se trece în partea centrală *A* și se completează cu soluția de analizat și partea stângă a cheii electrolitice. In partea dreaptă a acesteia se aspiră soluție saturată de KCl din vasul *V*. Soluția de studiat din celula *A* se suflă cu hidrogen timp de 10 min;

h) conectarea celulei la schema de măsurare astfel încât picătura de mercur să fie catod, iar electrodul auxiliar *2* (sau *2'*), anod;

g) folosindu-ne de schema de măsurare, se va înregistra curentul în funcție de potențial în domeniul ales de potențial.

După terminarea experimentului, soluția de studiat se scoate prin intermediul robinetului inferior al părții centrale a celulei, se dezasamblează celula, iar capilara după spălare cu apă se pune într-un pahar cu apă bidistilată. Coloana de mercur se aduce la înălțimea celui din rezervor și se închide robinetul, ca mercurul din capilară să nu curgă.

In cadrul acestui capitol se vor propune câteva lucrări în care studiul cineticii proceselor de electrod se bazează pe metoda polarografică; aparatura, modul de lucru și interpretarea datelor experimentale fiind deja expuse.

Lucrarea 1

Tensiunea de descompunere și potențialul de descărcare

Electroliza unei soluții de electrolit nu are loc într-o măsură apreciabilă decât atunci când tensiunea aplicată celulei de electroliză depășește o anumită valoare minimă; tensiunea la care apar fenomenele vizibile și continue de electroliză se numește tensiune de descompunere electrolitică. Dacă prin celula de electroliză se trece un curent de tensiune foarte mică, electroliza nu poate avea loc un timp mai îndelungat, deoarece la electrozi se descarcă cantități foarte mici din produșii de descompunere electrolitică, se schimbă natura electrozilor și se formează un element galvanic a cărui t. e. m. este opusă tensiunii aplicate celulei de electroliză de la sursa de curent exterioară. Prin soluție trece un curent foarte slab, numit curent rezidual, care compensează pierderile de produși datorate procesului de difuzie. Mărind tensiunea, fenomenul se repetă, numai că valoarea curentului rezidual devine ceva mai mare. Când tensiunea aplicată atinge valoarea t. e. m. a elementului galvanic format prin acumularea produșilor de descompunere la electrozi, intensitatea crește brusc, electroliza se produce continuu, iar pe electrozi apar cantități vizibile ale produșilor de descompunere. Rezultă, așadar, că tensiunea de descompunere trebuie să fie cel puțin egală cu t. e. m. a elementului galvanic format și se calculează cu relația:

$$E = \varepsilon_a - \varepsilon_k$$

în care ε_a și ε_k sunt potențialele de descărcare ale anionului și, respectiv, cationului, acestea reprezentând potențialele minime pentru ca ionul să se descarce în mod vizibil și continuu. Când procesele de la electrozi sunt reversibile, potențialele de descărcare sunt egale sau foarte apropiate de valorile potențialelor de electrod; în cazul când procesele de la electrozi sunt ireversibile, potențialele de descărcare au valori diferite de ale potențialelor teoretice de electrod.

Valori exacte ale tensiunii de descompunere se obțin reprezentând grafic, pe baza datelor experimentale, variația intensității curentului care trece prin soluție în funcție de diferența de potențial aplicată (figura III.31).

Se observă că până la o valoare a tensiunii aplicate, intensitatea crește extrem de puțin, curba fiind aproape paralelă cu axa absciselor și foarte aproape de ea. Aceasta este porțiunea corespunzătoare curentului rezidual, când nu se observă fenomenul de electroliză. La un moment dat intensitatea crește brusc și rapid la variații foarte mici ale tensiunii; această creștere bruscă corespunde apariției la electrozi a produșilor de electroliză. Punctul format la intersecția celor două pante ale curbei tensiune—curent corespunde

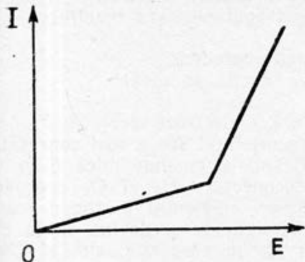


Fig. III.31. Curba tensiunii de descompunere

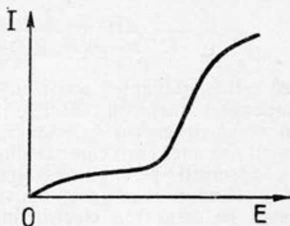


Fig. III.32. Curba de polarizare

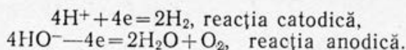
tensiunii de descompunere a soluției respective. Pentru un curent rezidual slab, acest punct apare foarte clar, în timp ce la un curent rezidual mai accentuat punctul este atenuat și curba se prezintă rotunjită; în acest caz se consideră ca punct corespunzător tensiunii de descompunere punctul de curbură maximă al curbei tensiune—curent.

Valorile potențialelor de descărcare ale cationilor, respectiv anionilor, se pot determina reprezentând grafic variația intensității curentului care trece prin celula de electroliză în funcție de potențialul catodului respectiv al anodului. Curba obținută este tocmai curba de polarizare și este prezentată în figura III.32. Se observă că o creștere rapidă și continuă a intensității este posibilă numai după ce electrodul a fost polarizat până la o valoare care depășește cu puțin potențialul de echilibru față de ionul care se depune la electrodul considerat.

Polarizarea electrodului se realizează prin aplicarea unei tensiuni de la o sursă exterioară de curent; în funcție de felul polarizării, pozitivă sau negativă, față de potențialul de echilibru, va avea loc dizolvarea metalului ($M - e \rightarrow M^+$) sau dispariția ionilor metalului din soluție ($M^+ + e \rightarrow M$).

Multe procese de electroliză sunt conduse în practică utilizând electrozi inerți. Luând ca exemplu electroliza soluției apoase de $CuSO_4$ cu electrozi inerți are loc numai atunci când se aplică din exterior o tensiune bine determinată. Pentru reducerea cationului, catodul trebuie să fie polarizat până la potențialul de echilibru al metalului ε_k, iar la anod va avea loc descărcarea ionilor HO^- ($4HO^- - 4e \rightarrow O_2 + 2H_2O$), anodul fiind, de asemenea, polarizat până la atingerea potențialului de echilibru al electrodului de oxigen ε_a. Tocmai această tensiune minimă, la care este posibilă electroliza cu electrozi inerți, este tensiunea de descompunere, deci egală cu diferența potențialelor de echilibru ale reacțiilor anodică și catodică, egală cu t. e. m. a elementului galvanic format, în cazul dat: $Cu|CuSO_4|Pt(O_2)|$.

La electroliza soluţiilor apoase ale multor electroliţi (H_2SO_4, KNO_3, $NaOH$) are loc descompunerea apei pe baza reacţiilor:



$$4H^+ + 4e = 2H_2, \text{ reacţia catodică,}$$
$$4HO^- - 4e = 2H_2O + O_2, \text{ reacţia anodică.}$$

Dacă celula galvanică constituită din doi electrozi inerţi şi o soluţie apoasă a uneia din sărurile menţionate mai sus a fost conectată la o sursă de curent exterioară, aplicând o tensiune mică E, la o intensitate mică de curent, după deconectare H_2 şi O_2 degajaţi sunt adsorbiţi pe platină, formându-se elementul hidrogen—oxigen, a cărui t. e. m. este opusă celei aplicate şi devine egală cu aceasta la saturarea electrozilor cu H_2 şi, respectiv, cu O_2. Din acest motiv acul galvanometrului iniţial deviază, iar apoi revine la zero. La creşterea tensiunii aplicate din nou se stabileşte o stare staţionară caracterizată de un grad de saturare mai ridicat şi cu t. e. m. mai mare a elementului galvanic format, însă această creştere nu este nelimitată. Când tensiunea aplicată atinge valoarea de echilibru a t. e. m. a elementului galvanic format, adsorbţia gazelor se întrerupe, ele părăsind electrozii (presiunea lor a devenit egală cu presiunea atmosferică), observându-se apariţia bulelor de gaz. Curba $I = f(E)$ creşte brusc, adică prin celulă începe trecerea curentului ($E > E_{desc}$). Tensiunea de descompunere a unor astfel de electroliţi nu depinde de compoziţia soluţiei, adică tensiunea de descompunere a apei nu depinde de pH-ul soluţiei, ceea ce se poate obţine utilizând ecuaţia lui Nernst pentru potenţialele electrozilor de hidrogen şi oxigen. T. e. m. a unui astfel de element este de 1,23 V.

La descompunerea sărurilor metalelor alcaline şi alcalino-pământoase ce conţin oxigen ($NaNO_3$, Na_2SO_4), de asemenea, are loc descompunerea apei, dar tensiunea de descompunere a lor este mai mare decât în cazul acizilor şi bazelor. Aceasta se explică prin aceea că în procesul de electroliză soluţia din apropierea catodului se alcalinizează, iar în apropierea anodului se acidulează, adică a_{H^+} în apropierea electrodului de hidrogen scade, iar în apropierea electrodului de oxigen creşte.

Experimental se va determina tensiunea de descompunere a următorilor electroliţi: H_2SO_4, $NaOH$ şi KNO_3. Instalaţia de lucru care se va utiliza este prezentată în figura III.33. Se vor prepara soluţii de concentraţiile recomandate de cadrul didactic, după care fiecare din soluţie se introduce în celula de electroliză. Iniţial prin celulă nu va trece curent electric, apoi se măreşte tensiunea aplicată la electrozi din 0,2 în 0,2 V până la 1 V şi apoi din 0,1 în 0,1 până la 2 V, notând valorile corespunzătoare ale intensităţii indicate pe miliampermetru. In acelaşi timp se măsoară la potenţiometru pentru fiecare valoare a intensităţii, t. e. m. a elementului format din catodul, respectiv anodul, celulei de electroliză şi electrodul de calomel saturat, calculându-se potenţialul electrodului considerat.

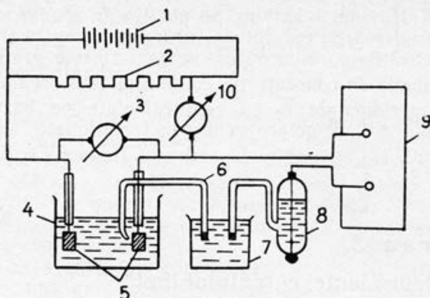


Fig. III.33. Schema instalației pentru determinarea tensiunii de descompunere și a potențialului de descărcare: *1* — sursă de curent continuu; *2* — reostat; *3* — voltmetru; *4* — celulă de electroliză; *5* — electrozi de nichel; *6* — punte electrolitică; *7* — vas ce conține KCl; *8* — electrod de calomel saturat; *9* — potențiometru

Rezultatele se vor prezenta sub forma tabelului:

E, V	I, mA	E_{el}, V	ε_k	ε_a

Cu ajutorul datelor obținute:

— se reprezintă grafic variația tensiunii E în funcție de intensitate, din care se determină tensiunea de descompunere a electrolitului;

— se trasează curbele de polarizare, reprezentând variațiile potențialului catodic ε_k, respectiv anodic ε_a, în funcție de intensitate, și se determină potențialele de descărcare.

Deoarece punctul unghiular nu este prea clar când la electrod se degajă un gaz, se consideră ca punct al tensiunii de descompunere, respectiv al potențialului de descărcare, potențialul corespunzător punctului de intersecție al tangentelor duse la cele două ramuri ale curbei.

Lucrarea 2

Studiul dependenței curentului limită de difuzie de concentrația speciei ce se reduce

Se vor trasa curbele dependenței $\overline{I}=f(\varepsilon)$ în soluție de KCl—1 m cu adaos de $PbCl_2$ de concentrații: $2{,}5\cdot10^{-4}$ m; 10^{-4} m; 10^{-3} m și soluții de Na_2SO_4—0,5 m cu adaos de $CdSO_4$ de concentrații:

10^{-4} m; $2,5\cdot10^{-4}$ m; $5\cdot10^{-4}$ m. Se pot lua în studiu și alte sisteme.

După scăderea curentului de încărcare înregistrat în soluția cu fondul electrolitic corespunzător, se construiește graficul dependenței $\overline{I}_d$ în funcție de concentrația cationului ce se reduce, se compară valorile experimentale $\overline{I}_d$ cu cele calculate pe baza ecuației lui Ilkovič. Se trasează polarograma în coordonate semilogaritmice, se determină $\varepsilon_{1/2}$ și panta dependenței liniare $\varepsilon=f\{\ln[(\overline{I}_d-\overline{I})/\overline{I}]\}$.

Lucrarea 3

Studiul dependenței curentului limită de difuzie de înălțimea coloanei de mercur și timpul de viață al picăturii

Determinările se realizează în soluții de sulfat de sodiu de concentrație 0,5 m în care s-a adăugat sulfat de cadmiu și a cărui concentrație este $2,5\cdot10^{-4}$ m, sau în soluții de KCl—1 m în care s-a adăugat $PbCl_2$ a cărui concentrație este $2,5\cdot10^{-4}$ m.

La ε=const, se construiește graficul dependenței $\overline{I}_d$ de $h^{1/2}$ și $\ln\overline{I}_d$ în funcție de $\ln t$.

Lucrarea 4

Studiul cineticii descărcării ionului H_3O^+ pe electrodul picător de mercur

In această lucrare se va studia forma undei polarografice ireversibile. Curbele de polarizare se vor trasa pentru soluții de: 10^{-3} mHCl+1 mKCl sau $2\cdot10^{-3}$ mHCl+1 mKCl.

Se construiește polarograma în coordonate semilogaritmice, se determină $\varepsilon_{1/2}$ și panta dependenței liniare ε în funcție de $\ln[(\overline{I}_d-\overline{I})/\overline{I}]$.

Lucrarea 5

Influența structurii stratului dublu electric asupra vitezei de descărcare a ionilor H_3O^+

Se trasează curbele de polarizare în soluțiile de: 10^{-3} mHCl+xmKCl, unde x=1; 0,1; 0,01.

Se determină $\varepsilon_{1/2}$ pentru soluțiile studiate. Soluțiile de KCl pot fi înlocuite cu soluții de KBr.

Lucrarea 6

Influenţa prezenţei şi absenţei oxigenului asupra curbelor polarografice

a) Se vor trasa curbele de polarizare în soluţii de KCl sau Na_2SO_4, care se găsesc în contact cu aerul. Determinările se efectuează în soluţii în care fondul electrolitic este 1 mKCl sau 0,5 m Na_2SO_4, din care nu s-a eliminat oxigenul dizolvat din aer. Pe polarograme se vor observa două unde de aceeaşi înălţime, dar cu $\varepsilon_{1/2}$ diferiţi, care se referă la cele două stadii de reducere a oxigenului pe electrodul de mercur.

b) Se vor trasa curbele de polarizare în soluţii 1 m KCl sau 0,5 m Na_2SO_4, după ce o oră s-a trecut hidrogen prin instalaţie. Deci în acest caz se obţin curbele de polarizare pentru aceleaşi soluţii de la punctul a), dar după eliminarea oxigenului din soluţie. Menţionăm că soluţia se va introduce de la bun început în partea centrală *A* a celulei polarografice.

Se vor explica datele experimentale ale dependenţei $\bar{I}$ de ε.

III.4.6. Studiul cineticii electrochimice pe electrodul disc rotitor

In finalul acestui capitol se va prezenta foarte pe scurt o altă metodă de studiu al cineticii proceselor electrochimice, care constă în utilizarea electrodului în formă de disc rotitor, introdus în tehnica electrochimică de Levici. Electrodul în formă de disc rotitor este prezentat în figura III.34.

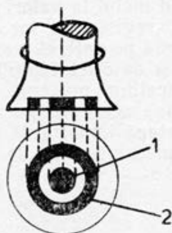


Fig. III.34. Electrodul în formă de disc rotitor: *1* — disc metalic; *2* — bloc din teflon; săgeţile punctate indică fluxul lichidului produs de rotaţie

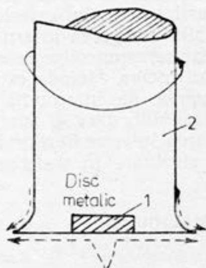


Fig. III.35. Schema ansamblului disc—inel rotitor; *1* — discul; 2 — inel rotitor

Metoda permite folosirea unui electrod solid pentru măsurători analoage celor efectuate cu electrodul picător de mercur și se reduce la folosirea unui disc de metal rotitor în jurul centrului său, având una din fețe expuse către soluție. Datorită rotirii, soluția este pusă în mișcare, scurgându-se pe suprafața discului. Agitarea soluției cu ajutorul electrodului disc rotitor mărește viteza acumulării reactantului la suprafața electrodului și de aceea, în comparație cu electrodul picător de mercur, electrodul disc rotitor posedă un avantaj foarte important și anume acela că, cu ajutorul lui se pot determina vitezele reacțiilor electrochimice mai rapide. În afară de aceasta, electrodul disc rotitor permite studiul cineticii reacțiilor electrochimice pe metale solide, ceea ce este de o însemnătate deosebită în rezolvarea multor probleme teoretice și practice ale electrochimiei.

Rezolvarea matematică a problemei difuziei convective prin metoda electrodului disc rotitor, conduce la următoarea expresie a densității curentului limită de difuzie:

$$i_d = 0{,}62 nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c^0 \quad \text{(III.183)}$$

unde: ω este viteza unghiulară a discului; ν — viscozitatea cinematică a soluției, celelalte mărimi din ecuație având semnificația cunoscută. În relația (III.183), coeficientul 0,62 corespunde dimensiunilor: $[i] = A/m^2$; $[D] = [\nu] = m^2/s$; $[c] = mol/m^3$ și $[\omega] = rad/s$. Din relație se observă că i_d este independentă de timp; pe lângă aceasta ea este foarte stabilă și poate fi ușor calculată. Cu electrodul disc rotitor se pot studia atât reacții catodice, cât și anodice, dacă metalul din care se confecționează este judicios ales.

O altă realizare a lui Frumkin și Levici o constituie ansamblul disc rotitor—inel concentric, fixate pe același suport inert de masă plastică, prezentat în figura III.35.

Dacă pe discul rotitor se desfășoară o reacție de electrod oarecare, eventualele specii intermediare adsorbite pe disc, vor fi proiectate parțial pe inelul exterior. Polarizând inelul la valori potrivite, este posibilă atragerea intermediarilor și înregistrarea lor sub formă de curent corespunzător reacției de electrod pe care ei o suferă pe electrodul inelar. Metoda este valoroasă și datorită faptului că permite obținerea de informații asupra radicalilor prezenți pe suprafața electrodului, dacă ei sunt parțial și slab adsorbiți pe aceasta. Identificarea intermediarilor constituie o etapă importantă în determinările efectuate în vederea elucidării mecanismului de reacție.

BIBLIOGRAFIE

1. *Murgulescu I. G., Radovici O. M.* Introducere în chimie fizică. Vol. IV. Electrochimia. București, 1986.
2. *Oniciu L., Constantinescu E.* Electrochimie și coroziune.. București, 1982.
3. *Oniciu L.* Chimie fizică—Electrochimie. București, 1974.
4. *Damaskin B. B., Petrii O. A.* Electrochimia. M., 1987.
5. *Bockris J. O. M., Reddy, A. K. N.* Modern Electrochemistry: Vol. 1 și 2. London, 1970.

6. *Frumkin A. N., Damaskin B. B.* Modern Aspect of Electrochemistry. Vol. 3. London, 1964.
7. *Stokes R. H., Milles R.* Viscosity of Electrolites and Related Propcrties, Oxford, 1965.
8 *Delahay P.* Double Layer and Electrode Kinetics, Interscience. New-York, 1965.
9. *Damaskin B. B.* Praktikum po elektrohimii. M., 1991.
10. *Bates R. G.* Techniques of Electrochemistry. Vol. 1: New-York, 1972:
11. *Mohilner D. M.* Electroanalytical Chemistry. Vol. 1. London, 1966.
12. *Rock P. A.* Electrochemical Cells, in Special Topics in Electrochemistry. Amsterdam, 1977.
13. *Facsko Gh.* Tehnologie electrochimică. Bucureşti, 1969.
14. *Firoiu C.* Tehnologia proceselor electrochimice. Bucureşti, 1983.
15. Praktikum po fiziceskoi himii / Pod red. N. K. Vorobiova. M., 1975.
16. Praktikum po fiziceskoi himii / Pod red. I. V. Kudreaşova: M., 1986.

Secțiunea IV

CHIMIE COLOIDALĂ

Capitolul IV.1

NOȚIUNI INTRODUCTIVE

IV.1.1. Obiectul chimiei coloidale. Caracteristica generală a sistemelor disperse

Chimia coloidală este o ramură a chimiei care studiază proprietățile fizico-chimice și mecanice ale sistemelor disperse.

Sistemele disperse sunt constituite, cel puțin, din două faze: faza dispersată discontinuă, numită dispersoid, și faza disersantă, continuă, numită mediu de dispersie.

Suprafața unității de volum (sau de masă) a fazei disperse s se numește suprafață specifică. Ea se obține prin înmulțirea inversului celei mai mici dimensiuni liniare a particulei dispersoidului $1/a$ cu constanta de proporționalitate K dependentă de forma geometrică a particulei:

$$s = K\frac{1}{a} = KD$$

unde $D = \frac{1}{a}$, m^{-1}, se numește grad de dispersie.

In conformitate cu relația de definiție, suprafața specifică a fazei disperse, precum și suprafața de separație interfazică a sistemului dispers, numită interfață, cresc o dată cu mărirea gradului de dispersie.

Suprafața interfazică, având o valoare considerabilă, determină proprietățile esențiale ale sistemelor disperse. Prin urmare, sistemele disperse nu pot fi tratate fără fenomenele generale de suprafață, prin care se manifestă. Drept consecință, în sensul ei larg, chimia coloidală se definește ca fizico-chimia sistemelor disperse și a fenomenelor de suprafață.

Există diferite criterii după care se clasifică sistemele disperse. In funcție de dimensiunea liniară minimă a particulei fazei disperse (a), sistemele disperse pot fi impărțite în trei grupe: sisteme cu grad mic de dispersie (dispersii grosiere), sisteme cu dispersie coloidală și sisteme cu dispersie moleculară sau ionică, care re-

prezintă soluţii reale. Ultimele se formează spontan în urma procesului de dizolvare şi sunt termodinamic stabile.

Prima grupă de sisteme disperse eterogene şi microeterogene (suspensii, spume, emulsii) cuprinde particule cu dimensiunile 10^{-7}—10^{-4} m, care pot fi observate cu ochiul liber sau la microscopul obişnuit.

O poziţie intermediară între dispersiile grosiere şi cele moleculare ocupă dispersiile coloidale, ultramicroeterogene cu dimensiunile particulelor cuprinse între 10^{-7}—10^{-9} m şi care nu sunt vizibile la microscopul obişnuit, ci numai la ultramicroscop şi microscopul electronic.

Chimia coloidală studiază sistemele disperse micro- şi ultramicroeterogene. Sistemele cu dispersie moleculară sunt omogene şi, prin urmare, pentru ele termenul de suprafaţă de separaţie îşi pierde sensul.

Clasificarea sistemelor disperse după starea de agregare a fazelor componente

Tipul sistemului după mediul de dispersie (în paranteze)	Faza dispersă	Interfaţa caracteristică sistemului coloidal	Denumirea sistemului şi exemple
Liosoli (l)	Gazoasă	g — l	Emulsie gazoasă, spumă
	Lichidă	l — l	Emulsie lichidă (lapte, frişcă, creme)
	Solidă	s — l	Suspensii, soluţii coloidale
Soli solizi (s)	Gazoasă	g — s	Aerogel, spumă solidă (bureţi, piatră ponce, geluri uscate, sisteme capilare)
	Lichidă	l — s	Liogeluri (incluziuni minerale)
	Solidă	s — s	Sol solid (sticlă colorată, aliaje)
Aerosoli (g)	Lichidă	l — g	Aeroemulsie (ceaţă, nori)
	Solidă	s — g	Aerosuspensie (fum, praf)

Pornind de la cele trei stări de agregare ale fiecăreia din cele două faze care formează sistemul coloidal: gazoasă (g), lichidă (l) şi solidă (s), sistemele disperse pot fi subîmpărţite în 8 clase.

Solii lichizi în care mediul de dispersie este apa se numesc hidrosoli, iar în care mediul de dispersie este un lichid organic se numesc organosoli.

Termenul «coloid» a fost introdus de către savantul engles Thomas Graham în 1861 pentru substanţele care nu difuzau prin membranele semipermeabile de tipul proteinelor, cleiului, amidonului şi derivă de la denumirea grecească «colla», care înseamnă clei.

Th. Graham împarte substanțele în două clase: cristaloizi și coloizi, primele, ca săruri minerale, având capacitatea de a forma soluții reale, ale căror particule dispersate (moleculele și ionii) difuzează cu ușurință, străbat membranele semipermeabile și se pot separa ușor în cristale. In cazul coloizilor capacitatea de a cristaliza este mică, particulele dispersate difuzează încet, iar la evaporarea mediului de dispersie apare ceva asemănător cleiurilor.

In 1907 P. P. Weimarn a demonstrat universalitatea stării coloidale a substanțelor. Cercetările ulterioare au arătat posibilitatea de a obține nu numai coloizi tipici, ca albușul în formă de cristale, dar și mulți cristaloizi tipici, cum ar fi sarea de bucătărie, au fost obținuți în stare coloidală. In funcție de mediul de dispersie, una și aceeași substanță poate fi adusă în stare cristalină sau coloidală. De exemplu, săpunul dizolvat în alcool etilic formează o soluție reală, iar dizolvat în apă formează o soluție coloidală, pe când clorura de sodiu invers.

După modul de interacțiune dintre moleculele mediului de dispersie și particulele fazei disperse, sistemele coloidale au fost clasificate în liofile și liofobe (cuvintele grecești «lio» înseamnă dizolv. «fileo»— iubesc, «fobs»— frică).

Cercetările ulterioare au confirmat că solii liofili reprezintă soluții reale ale compușilor macromoleculari, adică sisteme omogene care pot fi obținute prin aducerea în contact a mediului de dispersie cu faza dispersă față de care are afinitate. Aceste sisteme sunt termodinamic stabile, spre deosebire de solii liofobi, care se caracterizează prin insolubilitatea fazei disperse în mediul de dispersie și sunt sisteme eterogene, instabile din punct de vedere termodinamic. Constituind soluțiile coloidale propriu-zise, solii liofobi se caracterizează prin independența geometrică a particulelor dispersoidului, fiind numite dispersii corpusculare incoerente cu grad înalt de dispersie. Sistemele caracterizate prin unirea particulelor dispersoidului, în urma unui proces de structurare, creează sisteme coloidale coerente și posedă o vastă suprafață interfazică.

Unitatea cinetică și structurală a soluțiilor coloidale liofobe nu este ionul sau molecula, ci un agregat alcătuit dintr-o aglomerare de molecule și ioni cu o organizare superioară numită micelă. Pornind de la faptul că particulele coloidale (sfere, ace, discuri, fibre etc.) pot avea forme deosebite, H. Staudinger consideră că e mai corect a caracteriza particulele dispersoidului prin numărul de atomi sau de molecule (circa 10^3—10^9) din care sunt constituite.

Soluțiile reale ale compușilor macromoleculari au proprietăți asemănătoare soluțiilor coloidale propriu-zise, macromolecula având dimensiuni apropiate micelei, din care cauză sunt studiate în cadrul chimiei coloidale. Aceste sisteme se caracterizează printr-o interacțiune puternică dintre moleculele mediului de dispersie și a fazei disperse, având drept consecință solvatarea intensă a macromoleculelor.

O categorie aparte alcătuiesc coloizii micelari de asociație (semicoloizii), care la concentrații mici formează soluții omogene, iar

la concentraţii mari se caracterizează prin asocierea moleculelor în particule similare celor coloidale.

Pentru a clasa un sistem dispers în cadrul sistemelor coloidale, este necesară existenţa unei interfeţe apreciabile între mediul de dispersie şi faza dispersă şi de o asemenea organizare a ei, încât componentele sistemului dispers să nu fie independente.

Moleculele stratului superficial al suprafeţei de separaţie a componentelor se caracterizează prin proprietăţi deosebite faţă de moleculele din interiorul fazelor. Prin urmare, sistemele coloidale includ, în afara celor două faze de bază, şi a treia — faza superficială, care determină proprietăţile caracteristice ale sistemului şi, în special, stabilitatea lui.

Gradul de dispersie şi suprafaţa interfazică cresc evident o dată cu trecerea de la sistemele grosier disperse la cele ultramicroeterogene tipice coloidale şi ca urmare are loc creşterea energiei libere a sistemului. De aceea, din punct de vedere termodinamic, sistemele coloidale sunt instabile. In conformitate cu principiul II al termodinamicii, stabilitatea sistemului creşte atunci când energia liberă tinde spre o valoare minimă. Această stare se poate realiza prin unirea spontană a particulelor dispersoidului în agregate mai mari, ceea ce duce la micşorarea suprafeţei şi energiei interfazice, neconferind însă stabilitate sistemului coloidal, care se va distruge în urma micşorării stabilităţii cinetice prin precipitarea fazei disperse. De aceea pentru micşorarea excesului de energie superficială la obţinerea sistemului coloidal pe lângă faza dispersă şi mediul de dispersie, se adaugă un al treilea component — stabilizatorul, care, adsorbindu-se pe suprafaţa particulelor dispersoidului, micşorează energia superficială liberă şi împiedică contopirea lor.

Micelele, de regulă, au o structură şi o compoziţie variabilă nu numai din cauza compoziţiei polidisperse a sistemului coloidal, ci şi din cauza că raportul stoechiometric dintre substanţa dispersoidului şi a stabilizatorului nu este strict determinat şi deci sistemele coloidale sunt ireproductibile.

Soluţiile reale ale compuşilor macromoleculari reprezintă sisteme omogene termodinamic reversibile, care îşi păstrează stabilitatea agregativă într-un sistem bicomponent în absenţa stabilizatorului.

Sistemele coloidale se întâlnesc în cele mai variate ramuri ale industriei chimice şi anume: în industria textilă, în industria hârtiei, a sticlei, a cauciucului, a coloranţilor, farmaceutică, fotografică, alimentară, a săpunului şi detergenţilor etc. Ştiinţa despre coloizi are o largă aplicare în biologie, în agricultură şi agrologia solului, geologie, în rezolvarea problemelor ecologice. In multe domenii de aplicare teoria chimiei coloidale a contribuit la elaborarea proceselor tehnologice şi la perfecţionarea lor.

Cunoaşterea metodelor experimentale de cercetare a sistemelor coloidale este indispensabilă unei pregătiri temeinice a specialistului.

Capitolul IV.2

FIZICO-CHIMIA SUPRAFEȚELOR

IV.2.1. Fenomene superficiale generale

IV.2.1.1. Particularitățile suprafețelor de separație. Termodinamica stratului superficial

O caracteristică fizico-chimică de bază a sistemelor disperse este suprafața de separație interfazică, deoarece aici își au sediu forțele de interacțiune cu mediul ambiant, care determină proprietățile sistemelor coloidale. Atunci când raza particulelor fazei disperse a unui sistem coloidal constituie 10^{-8}—10^{-9} m, aproximativ jumătate din numărul total de molecule sunt superficiale. Tocmai de aceea studiul proprietăților superficiale ocupă un loc central în chimia coloizilor.

Fenomenele de suprafață includ toate efectele legate de caracteristica fizică a moleculelor stratului superficial față de moleculele din interiorul fazei.

Moleculele din interiorul unui lichid, fiind înconjurate de un mediu izotrop, suferă atracții dirijate simetric în toate direcțiile, deci rezultanta forțelor de interacțiune pentru o moleculă din interiorul lichidului este nulă. Suprafața de separație dintre două faze este întotdeauna anizotropă, din care motiv rezultanta forțelor intermoleculare la limita lichid—gaz este orientată de la suprafață către interiorul lichidului și moleculele superficiale sunt atrase spre interior. De aici mai rezultă că orice suprafață de separație dintre faze tinde în mod spontan să se micșoreze, iar la extinderea suprafeței se cere consum de energie.

Lucrul mecanic utilizat la crearea unei unități de suprafață într-un proces izoterm—izobar și reversibil se numește tensiune superficială σ:

$$\sigma = W/s$$

Tensiunea superficială mai poate fi definită ca forța care tinde să micșoreze suprafața, acționând tangențial la suprafața de separație și perpendicular la unitatea de lungime a perimetrului lichidului. Conform definițiilor, tensiunea superficială în sistemul internațional de unități (SI) se va exprima în newtoni pe metri:

$$[\sigma] = \frac{[\text{energie}]}{[\text{suprafață}]} = \frac{[\text{forță}]}{[\text{lungime}]} = \frac{\text{J}}{\text{m}^2} = \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

Tensiunea superficială este o forță moleculară bidimensională, care, ca și presiunea internă a lichidului, este manifestarea directă a coeziunii moleculare. De aici rezultă micșorarea tensiunii de vapori a lichidelor o dată cu creșterea tensiunii superficiale.

Tensiunea superficială poate fi definită şi conform conceptului termodinamic prin intermediul funcţiilor termodinamice. La tratarea termodinamică a parametrilor energetici ai stratului superficial sunt utilizate 2 metode: a exceselor superficiale, elaborată de Gibbs, şi cea a «stratului superficial cu grosime finită».

Pentru un sistem eterogen ideal format din fazele α şi β energia internă U_{id} se va prezenta prin relaţia:

$$U_{id}=U_{\alpha}+U_{\beta}$$

Pentru sistemul real $U_r=U_{\alpha}+U_{\beta}+U_s$, unde U_{α} şi U_{β} sunt energiile interne ale fazelor α şi β; U_s — excesul energiei interne a stratului superficial exprimat prin diferenţa (U_r-U_{id}).

Prin diferenţe analoage putem nota excesul superficial referitor la celelalte funcţii termodinamice: *H, F, G, S*, demonstrând valabilitatea ecuaţiilor termodinamice pentru stratul superficial. Avantajul metodei exceselor superficiale constă în evitarea utilizării mărimii δ, care reprezintă grosimea stratului superficial (figura IV.1).

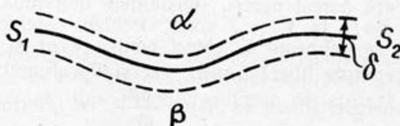


Fig. IV.1. Schema stratului superficial la limita de separaţie a fazelor α şi β

În figura IV.1 S_1S_2 reprezintă graniţa de separaţie: iar δ este o mărime reală de ordin molecular determinată cu aproximaţie atât prin metode experimentale, cât şi prin calcul.

Conform relaţiei ambelor principii ale termodinamicii, pentru excesul energiei interioare a stratului superficial avem:

$$dU=TdS-pdV+\sigma ds+\Sigma\mu_i dn_i+\varphi dq \qquad \text{(IV.1)}$$

unde: μ_i — potenţialul chimic al componentului n_i; φ — potenţialul electric al suprafeţei; *q* — sarcina suprafeţei. Formula nu prevede variaţia tensiunii superficiale cu modificarea curburii suprafeţei, care se ia în consideraţie în cazuri concrete. Excesul energiei superficiale obţinut prin diferenţa U_r-U_{id} este exprimat prin aceeaşi relaţie funcţională a parametrilor termodinamici redaţi de formulele fundamentale ale termodinamicii. Pentru o suprafaţă în afara câmpului electric, variaţiile elementare ale energiei şi entalpiei libere se vor exprima respectiv prin relaţiile:

$$dF=-SdT-pdV+\sigma ds+\Sigma\mu_i dn_i \qquad \text{(IV.2)}$$

$$dG=-SdT+VdP+\sigma ds+\Sigma\mu_i dn_i \qquad \text{(IV.3)}$$

de unde

$$\sigma=\left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)_{T,V,n_i}=\left(\frac{\partial G}{\partial s}\right)_{T,P,n_i} \tag{IV.4}$$

deci σ este derivata parțială a oricărui potențial termodinamic față de suprafață la menținerea constantă a parametrilor naturali corespunzători și a compoziției sistemului.

Potențialul termodinamic G al stratului superficial poate fi exprimat prin produsul dintre suprafață și potențialul termodinamic al unei unități de suprafață G_s: $G=G_s\cdot s$, de unde:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial s}\right)_{p,T}=\sigma=G_s\left(\frac{\partial s}{\partial s}\right)+s\left(\frac{\partial G_s}{\partial s}\right)=G_s+s\frac{\partial G_s}{\partial s} \tag{IV.5}$$

Este evident că numai în cazul substanțelor individuale $\left(\frac{\partial G_s}{\partial s}\right)=$ $=0$, deoarece pentru soluții variația suprafeței duce la variația compoziției stratului superficial și $\frac{\partial G_s}{\partial s}\neq 0$. Deci tensiunea superficială este egală cu potențialul termodinamic al unei unități de suprafață numai pentru substanțele individuale: $\sigma=G_s$; la p și T const; $\sigma=F_s$ la V și T const. Pentru sisteme condensate $G_s=$ $=F_s$ și σ se definește de obicei pentru $V(p)$ și T const.

Fie F energia liberă a unei faze și V volumul acesteia. Densitatea ρ a energiei libere va fi $\rho=\frac{dF}{dV}$. In interiorul fazelor, valorile densităților energiei libere sunt mărimi constante: ρ_α și, respectiv, ρ_β. Dar pe măsură ce ne apropiem de suprafața de separație, ρ_α și ρ_β cresc mereu, datorită apariției energiei libere de interacțiune a fazelor, care este maximă atunci când atingem suprafața geometrică de separație. Grosimea stratului superficial format prin contribuirea fazelor α și β va fi $\delta=h_1+h_2$ (figura IV.2).

Notând prin N numărul de molecule din unitatea de volum a unei faze (fie α), mărimea $\Phi=\frac{d\rho}{dy}\frac{1}{N}$ va reprezenta derivata densității energiei libere în raport cu distanța, exprimând valoarea forțelor intermoleculare necompensate ale unei molecule. Evident, în interiorul fazei $d\rho/dy=0$, $(\Phi=0)$, deoarece rezultanta forțelor intermoleculare este nulă. Mărimea Φ când ne apropiem de suprafața de separație crește de-a lungul grosimii lui h_1 și deci excesul energiei libere pentru o moleculă din stratul superficial al fazei α va fi exprimat prin integrala:

$$\varphi=\int_{h_1}^{0}\Phi\,dy=\bar{\Phi}h_1 \tag{IV.6}$$

unde $\bar{\Phi}$ este valoarea medie a forțelor intermoleculare necompensate ce revine unei molecule din stratul superficial.

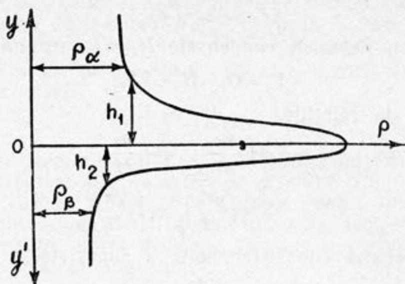


Fig. IV.2. Densitatea energiei libere la limita de separație a fazelor α și β

Notând prin N_s numărul de molecule pe o unitate de suprafață a fazei superficiale, conform definiției tensiunii superficiale vom avea

$$\sigma = \varphi N_s = \overline{\Phi} N_s h_1 \qquad \text{(IV.7)}$$

unde $\overline{\Phi} N_s$ este valoarea medie a forțelor intermoleculare necompensate pe unitatea de suprafață a stratului superficial, având dimensiunile presiunii și fiind numită presiune moleculară π:

$$\pi = \frac{\sigma}{h_1} = \frac{\overline{\Phi} N_s}{h_1}; \quad |\pi| = \frac{J}{m^3} = \frac{N}{m^2} \qquad \text{(IV.8)}$$

Pentru cazul suprafețelor plane, presiunea moleculară este identică cu presiunea internă, care pentru gazul ideal este nulă. Conform ecuației (IV.8), presiunea internă este proporțională tensiunii superficiale, caracterizându-se adecvat prin mărimea ei.

Suprafața lichidelor are întotdeauna aceeași structură, fiind omogenă. Tensiunea superficială la lichide caracterizează starea de echilibru: la modificarea suprafeței lichidului datorită mobilității moleculelor are loc reorientarea lor în stratul superficial și stabilirea stării de echilibru.

Corpurile solide au o coeziune mare și, respectiv, o tensiune superficială mare, deosebindu-se de cele lichide prin eterogenitatea suprafețelor. Din cauza rigidității lor, moleculele superficiale ale solidelor pot trece în stare de echilibru numai într-un timp îndelungat, iar suprafața solidelor se caracterizează, de obicei, printr-o stare tensionată. Din acest motiv pentru solide este mai potrivit de folosit termenul «energie superficială liberă», care are un rol considerabil în adsorbție, cataliză și în chimia coloizilor.

Scriind expresia energiei libere totale a sistemului real: $F_r = F_{id} + F_s$, vom obține aceeași formă matematică pentru excesul energiei libere F_s a stratului superficial ca și a sistemului real, referită la o unitate de suprafață:

$$F_s = U_s - TS_s \quad \text{(IV.9)}$$

Intrucât pentru sistemele condensate $H_s = U_s$, rezultă:

$$F_s = G_s = U_s - TS_s \quad \text{(IV.10)}$$

Ţinând cont de relaţiile:

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_V$$

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_p$$

vom obţine ecuaţia Gibbs-Helmholtz a suprafeţelor:

$$\varepsilon = \sigma - T\frac{d\sigma}{dt} \quad \text{(IV.11)}$$

sau

$$\varepsilon = \sigma + TS_s = \sigma + q_s \quad \text{(IV.12)}$$

unde $\varepsilon = U_s$, iar S_s este entropia superficială.

Din ecuaţia Gibbs-Helmholtz reiese că energia internă specifică a stratului superficial reprezintă suma energiei libere specifice σ şi căldurii de formare a unei unităţi de suprafaţă într-un proces reversibil la T=const. Pentru lichide pure q_s este o mărime pozitivă, deoarece la formarea unei unităţi de suprafaţă la T=const se absoarbe căldură, deci $\varepsilon > \sigma$. ε este energia superficială totală, pe când tensiunea superficială σ reprezintă energia superficială liberă, q_s fiind energia superficială legată.

Din ecuaţia Gibbs-Helmholtz a suprafeţelor reiese că pentru determinarea energiei totale a stratului superficial se cere să cunoaştem variaţia tensiunii superficiale cu temperatura. Datele experimentale indică micşorarea tensiunii superficiale a lichidelor pure o dată cu temperatura. Conform considerentelor teoretice pentru lichidele pure, $q_s > 0$, deci:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S_s = -\frac{q_s}{T} < 0$$

şi mărirea temperaturii conduce la micşorarea tensiunii superficiale.

Pentru majoritatea lichidelor pure neasociate într-un domeniu de temperatură îndepărtat de temperatura critică, dependenţa tensiunii superficiale de temperatură este liniară:

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha(T - T_0) \quad \text{(IV.13)}$$

unde σ este tensiunea superficială la temperatura T, iar σ_0 la T_0, α — coeficientul unghiular al dreptei, care are o valoare constantă egală cu $1 \cdot 10^{-4}$ J/m$^2 \cdot$K. Pentru majoritatea lichidelor nepolare coeficientul $d\sigma/dT$ este o mărime constantă şi nu depinde sau foarte slab depinde de temperatură.

După cum a stabilit savantul maghiar Eötvos, caracterul liniar al dependenței σ de temperatură se respectă cu mai mare precizie dacă relația nu se raportează la σ, ci la produsul $\sigma\ V_M^{2/3}$, unde V_M este volumul molar, iar produsul respectiv se mai numește energie molară superficială:

$$\sigma V_M^{2/3} = K(T_c - T) \qquad \text{(IV.14)}$$

unde: T_c — temperatura critică; K — constanta lui Eötvos, care pentru lichide nepolare are valoarea de $2{,}1 \cdot 10^{-7}$ J/mol·K, fiind mai mică pentru lichide polare și mai mare pentru lichide cu masă moleculară mare, adică reflectând influența temperaturii asupra forțelor de atracție dintre molecule. O mare importanță are formula semiempirică a lui Sugden:

$$P = M\sigma^{1/4}/\Delta\rho$$

unde: P este o mărime numită parachor; M — masa moleculară a lichidului; $\Delta\rho$ — diferența densităților lichidului și vaporilor. La temperaturi nu prea înalte, densitatea vaporilor este atât de mică față de densitatea lichidului încât $\Delta\rho = \rho$, unde ρ este densitatea lichidului și parachorul se evaluează cu formula:

$$P = M\sigma^{1/4}/\rho \qquad \text{(IV.15)}$$

Parachorul, practic, nu depinde de temperatură. Influența temperaturii asupra σ se compensează cu influența temperaturii asupra densității. Parachorul poate fi privit ca volumul molar al lichidului cu corecția efectului de comprimare determinat de forțele intermoleculare. El are o mare importanță în chimia organică, lichidele organice fiind în cea mai mare parte nepolare. S-a demonstrat că parachorul se compune aditiv din valorile caracteristice atomilor și tipurilor de legătură din moleculă în mod analog cu refracțiile moleculare și se folosește la explicarea unor probleme de structură ale substanțelor organice.

În cazul lichidelor nepolare, energia superficială totală de asemenea nu depinde de temperatură, ceea ce poate fi demonstrat prin diferențierea în raport cu temperatura a ecuației Gibbs-Helmholtz:

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial T} = \frac{\partial\sigma}{\partial T} - \frac{\partial\sigma}{\partial T} - T\partial^2\sigma/\partial T^2 = 0 \qquad \text{(IV.16)}$$

Deoarece $\frac{\partial\sigma}{\partial T} = \text{const}$, $\sigma = f(T)$ fiind o funcție liniară, $\partial^2\sigma/\partial T^2 = 0$ și $\partial\varepsilon/\partial T$ de asemenea este egală cu 0.

Fiind o mărime invariantă în raport cu temperatura într-un interval larg de temperaturi, energia superficială totală a fost numită de către Einstein caracteristică universală a suprafeței lichidului. Deoarece $\partial\varepsilon/\partial T = 0$, iar $\frac{\partial\sigma}{\partial T} < 0$, conform ecuației Gibbs-Helmholtz, q_s — căldura latentă de formare a unei unități de suprafață TS_s — va crește o dată cu mărirea temperaturii. În apropierea

temperaturii critice, compoziţia fazelor se egalează, iar excesele energetice superficiale devin nule ($\varepsilon=0$, $\sigma=0$, $q_s=0$). Independenţa mărimii ε în raport cu temperatura ne vorbeşte despre faptul că suprafaţa de separaţie nu se caracterizează printr-un exces de capacitate termică:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)=C_s=0.$$

Deci mărirea mobilităţii moleculelor stratului superficial nu conferă noi grade de libertate moleculelor stratului superficial şi entropia superficială, care este o mărime, practic, constantă, nu contribuie aproape cu nimic la căldura specifică a substanţei. Compararea valorilor ε şi q_s atestă că în mărimea energiei superficiale totale ε componenta entropică $q_s=TS_s$ constituie aproape o jumătate. Spre exemplu, la temperatura de 298 K pentru apă $\varepsilon=118{,}1\times10^{-3}$ J/m², $\sigma=71{,}95\cdot10^{-3}$ J/m², $q_s=46{,}15\cdot10^{-3}$ J/m², iar pentru alcoolul etilic $\varepsilon=46{,}4\cdot10^{-3}$ J/m², $\sigma=22{,}03\cdot10^{-3}$ J/m², $q_s=24{,}34\times10^{-3}$ J/m². Cunoaşterea tensiunii superficiale a fazei condensate şi a variaţiei ei cu temperatura permite determinarea energiei superficiale totale a suprafeţei de separaţie şi prezintă o importanţă fundamentală în chimia coloidală.

IV.2.1.2. Fenomene de umectare şi de capilaritate

Umectarea este unul din cele mai răspândite fenomene spontane de suprafaţă care condiţionează micşorarea tensiunii superficiale.

Prin umectare se înţelege fenomenul superficial care are loc la venirea în contact a unui lichid cu suprafaţa unui corp solid (sau a unui alt lichid) caracterizându-se prin contactul concomitent a 3 faze nemiscibile, dintre care una, de obicei, este aerul. Umectarea depinde de forţele ce se exercită între moleculele lichidului numite forţe de coeziune şi forţele de atracţie dintre moleculele lichidului şi corpului solid, numite forţe de adeziune.

La aşezarea unei picături pe o suprafaţă solidă apar suprafeţe de separaţie (interfeţe), care se caracterizează prin tensiunile interfazice σ_{sg} la limita solid—gaz, σ_{lg} la limita lichid—gaz şi σ_{sl} la limita solid—lichid (figura IV.3). Tensiunile interfazice se ma-

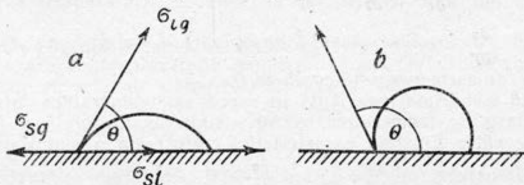


Fig. IV.3. Picătura de lichid pe o suprafaţă liofilă (*a*) şi pe o suprafaţă liofobă (*b*)

nifestă ca forțe pe unitate de lungime a perimetrului de umectare, fiind orientate în direcția micșorării interfețelor respective. La stabilirea echilibrului dinamic, rezultanta acestor forțe trebuie să fie nulă deci:

$$\sigma_{sg}=\sigma_{sl}+\sigma_{lg}\cos\theta \quad \text{(IV.17)}$$

unde $\sigma_{lg}\cos\theta$ este proiecția tensiunii interfazice σ_{lg} pe planul solidului.

Măsura umectării este dată de valoarea cosinusului unghiului de racord θ prin relația Young-Laplace:

$$B=\cos\theta=\frac{\sigma_{sg}-\sigma_{sl}}{\sigma_{lg}} \quad \text{(IV.18)}$$

Pentru $0°<\theta<90°$ $(1>B>0)$ (figura 3, *a*) lichidul umectează suprafața solidă, iar pentru $90°<\theta<180°$ $(0>B>-1)$ nu umectează.

Conform regulii «afinității chimice», mai bine umectează suprafața acel lichid care are o polaritate mai apropiată de polaritatea suprafeței solide, adică substanțele polare umectează suprafețe polare, iar cele nepolare — suprafețe nepolare. Însă deoarece umectarea depinde foarte mult de forțele de coeziune ale lichidului, lichidul cu coeziune mică (nepolar) poate umecta atât o suprafață nepolară, cât și o suprafață polară. De aceea, pentru caracterizarea suprafețelor solide Rehbinder a introdus noțiunea de umectare selectivă. Dezlocuirea unui lichid polar (apa) de către un alt lichid nepolar (benzen, toluen) sau invers se numește umectare selectivă.

Dacă o suprafață solidă introdusă în benzen se umectează mai bine cu apă, atunci ea va fi hidrofilă și oleofobă, fenomen observat la: ghips, cuarț, corund, diamant, carbonați, sulfați, oxizi și hidroxizi ai metalelor. Și dacă la introducerea unei suprafețe solide în apă ea va fi dezlocuită cu benzen, suprafața va fi hidrofobă și oleofilă ca la: grafit, parafină, sulf, sulfuri, grăsimi etc.

În urma adsorbției substanțelor organice bipolare tensioactive (care se va trata în continuare), se poate modifica capacitatea de umectare în dependență de modul de orientare a lor în stratul superficial. Când suprafața solidă este inițial hidrofilă, moleculele substanțelor bipolare, superficial active se vor adsorbi cu părțile lor polare spre suprafața solidă, conferindu-i proprietăți hidrofobe. Pe o suprafață hidrofobă substanțele bipolare tensioactive se vor adsorbi, orientându-se cu grupele hidrofobe, nepolare spre suprafața solidă și cu cele hidrofile, polare spre exterior, hidrofilizând suprafața. Mărimea umectării este funcție de concentrația acestor substanțe în soluție. Curba care exprimă dependența $B=f(c)$ la $T=\text{const}$ se numește izotermă de umectare. În funcție de concentrația substanțelor bipolare, valoarea inițială B își poate schimba semnul trecând prin punctul de inversiune, pentru care $B=0$.

Proprietatea suprafeței mai poate fi modificată în dependență de modul ei de preparare. Spre exemplu, dacă răcim parafina topită la aer, suprafața ei va fi hidrofobă (moleculele se vor ori-

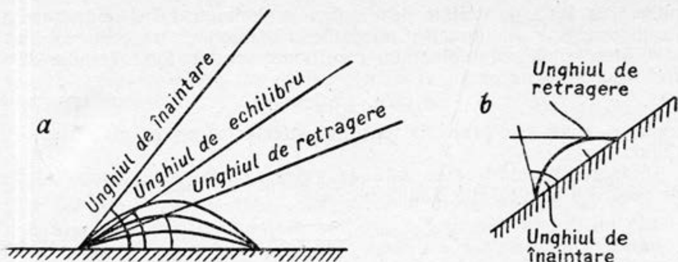


Fig. IV.4. Formarea unghiului de înaintare și retragere pe un plan orizontal (*a*) și pe un plan înclinat (*b*)

enta în stratul superficial cu partea nepolară spre exterior), la răcirea topiturii în apă suprafața va fi hidrofilă (moleculele se vor orienta cu partea polară spre exterior).

Unghiul de racord de echilibru se stabilește numai pe o suprafață pură, perfect plană. Impuritățile și rugozitățile suprafeței duc la variația unghiului de racord, producând fenomenul de histereză a umectării. Acest fenomen se observă atunci când la o picătură de lichid se adaugă sau se sustrage o cantitate mică a aceluiași lichid, (figura IV.4, *a*) sau la examinarea formei unei picături pe un plan înclinat: unghiul de înaintare întotdeauna e mai mare decât unghiul de retragere (figura IV.4, *a*, *b*).

Umectarea își găsește aplicare în industria textilă, la spălarea și impermeabilizarea țesăturilor, la prelucrarea mecanică a unor corpuri solide, la concentrarea minereurilor prin flotație etc.

După cum s-a menționat mai sus, forțele de coeziune ale lichidului împiedică împrăștierea lui pe suprafața solidului. Atunci când energia de adeziune E_a este mai mare decât energia de coeziune E_c, are loc împrăștierea lichidului, fenomen numit etalare. Atât umectarea, cât și etalarea sunt procese spontane și se caracterizează prin micșorarea entalpiei libere ($\Delta G<0$). In urma procesului de etalare, dispare interfața solid—gaz și apar interfețele solid—lichid, lichid—gaz:

$$\Delta G = -\Delta s\cdot\sigma_{sg} + \Delta s\cdot\sigma_{sl} + \Delta s\cdot\sigma_{lg} < 0. \qquad \text{(IV.19)}$$

Pentru o unitate de suprafață vom avea:

$$-\sigma_{sg} + \sigma_{sl} + \sigma_{lg} < 0 \qquad \text{(IV.20)}$$

de unde inegalitatea:

$$\sigma_{sg} > \sigma_{sl} + \sigma_{lg} \qquad \text{(IV.21)}$$

va exprima condiția de etalare. Deoarece determinarea tensiunii

superficiale σ_{sg} şi σ_{sl} este dificilă, e mai comod de a caracteriza procesul de etalare prin mărimile energiilor de coeziune şi adeziune. Energia de coeziune E_c se măsoară prin lucrul necesar pentru secţionarea unei faze omogene: $E_c=2\sigma_{lg}$, iar cea de adeziune a interfeţei care separă două faze:

$$E_a=\sigma_{sg}+\sigma_{lg}-\sigma_{sl}=$$
$$=\sigma_{lg}(1+\cos\theta) \qquad \text{(IV.22)}$$

procesele fiind efectuate în mod izoterm şi reversibil referitor la o unitate de suprafaţă. Diferenţa $E_a—E_c$ se numeşte coeficient de etalare, determinarea căruia poate fi făcută cunoscând σ_{lg} şi $\cos\theta$:

$$f=\sigma_{sg}-\sigma_{lg}-\sigma_{sl}=\sigma_{lg}(\cos\theta-1) \qquad \text{(IV.23)}$$

Etalarea are loc pentru $f>0$.

Valoarea coeficientului de etalare este cu atât mai mare, cu cât mai mare este tensiunea superficială σ_{sg} a suprafeţei şi mai mică tensiunea superficială a lichidului σ_{lg}. Etalarea spontană a lichidului cu o tensiune superficială mică pe o suprafaţă cu o tensiune superficială mare poartă numirea de efectul Marangoni. Substanţele organice se etalează uşor pe suprafaţa apei. De regulă, lichidul cu tensiune superficială mică formează un strat monomolecular pe suprafaţa lichidului cu tensiune superficială mare. Primul fiind luat în surplus, la suprafaţă, se formează o peliculă polimoleculară. Impurităţile micşorează tensiunea superficială a suprafeţei, împiedicând procesul de etalare. Spre exemplu, apa nu se etalează pe suprafaţa mercurului impur şi deci existenţa fenomenului de etalare serveşte în cazul dat drept criteriu de puritate a mercurului.

Efectul Marangoni joacă un rol important în procesele de transfer de masă (extracţie, adsorbţie) şi de stabilizare a peliculelor.

Când lichidul *1* se etalează pe suprafaţa lichidului *2,* coeficientul de etalare iniţial pozitiv la saturarea reciprocă a lichidelor se micşorează până la zero. Micşorarea coeficientului de etalare până la zero stă la baza formulării regulii empirice a lui G. N. Antonov:

$$\sigma_{1_1g}-\sigma_{1_11_2}-\sigma_{1_2g}=0$$
$$\sigma_{1_1g}-\sigma_{1_2g}=\sigma_{1_11_2}: \qquad \text{(IV.24)}$$

unde: $\sigma_{1_11_2}$ — tensiunea superficială la limita de separaţie lichid—lichid; σ_{1_1g} şi σ_{1_2g} —, respectiv, tensiunile superficiale ale lichidelor *1* şi *2* reciproc saturate la graniţă cu aerul. Regula lui G. N. Antonov se formulează în modul următor: tensiunea superficială la graniţa de separaţie dintre două lichide nemiscibile este egală cu diferenţa tensiunilor superficiale la graniţa cu aerul ale celor două lichide saturate reciproc. Regula lui G. N. Antonov nu se respectă pentru lichidele care nu se etalează şi pentru care coeficientul de etalare este negativ. La venirea în contact a două lichide nemiscibile prin difuzie reciprocă la graniţa de separaţie se va forma un

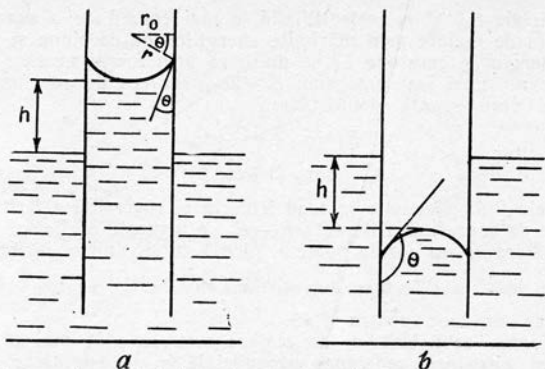


Fig. IV.5. Ascensiune (*a*) şi descensiune capilară (*b*)

strat de adsorbţie. Timpul de stabilire a echilibrului este, de obicei, lung şi pentru unele lichide poate ajunge la zile şi chiar săptămâni.

Fenomenul de umectare cauzează curbarea suprafeţei libere a lichidului. Atunci când peretele vasului este liofil, lichidul formează cu peretele vasului un menisc concav şi unghiul de racord măsurat prin interiorul lichidului este ascuţit ($\theta<90°$) (figura IV.5,*a*). În schimb, cu peretele liofob al vasului lichidul formează un menisc convex şi unghiul de racord măsurat prin interiorul lichidului este obtuz ($\theta>90°$) (figura IV.5, *b*). În consecinţă, în tuburile capilare suprafaţa curbată exercită asupra lichidului situat sub suprafaţa convexă o presiune suplimentară pozitivă, iar asupra lichidului situat sub suprafaţa concavă o presiune suplimentară negativă, faţă de presiunea pe care o suportă lichidul cu suprafaţă plană. Această presiune suplimentară este egală cu diferenţa dintre presiunile fazelor care vin în contact cu suprafaţa curbată şi se numeşte presiune capilară p_c. Conform relaţiei lui Laplace, presiunea capilară este direct proporţională cu tensiunea superficială şi invers proporţională cu raza de curbură:

$$p_c = \pm\sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \qquad \textbf{(IV.25)}$$

unde r_1 şi r_2 sunt razele principale de curbură. Pentru suprafeţele plane $r=\infty$ şi $p_c=0$, iar pentru suprafeţele sferice $r_1=r_2=r$ şi p_c va avea o valoare maximă:

$$p_{c\max} = \pm\frac{2\sigma}{r} \qquad \text{(IV.26)}$$

Presiunea capilară cauzată de curbura suprafeţei nu poate fi iden-

tificată cu forțele moleculare superficiale care acționează tangențial la suprafață. Fiind orientată perpendicular la suprafață, presiunea capilară nu modifică tensiunea superficială a lichidului. Însă studiul proprietăților termodinamice ale sistemelor cu grad înalt de dispersie a arătat existența unei dependențe vădite a tensiunii superficiale de raza curburii atunci când valoarea ei se apropie de grosimea stratului superficial. Această dependență este redată cu aproximație prin relația:

$$\sigma/\sigma_d = 1 + 2l_0/r \qquad \text{(IV.27)}$$

unde: σ_d — tensiunea superficială pentru suprafața cu raza curburii r; σ — tensiunea superficială a lichidului cu suprafață plană; l_0 — grosimea stratului superficial și are o deosebită importanță în tratarea materiei cu privire la apariția germenilor de cristalizare a fazei noi într-un mediu omogen.

Dacă într-un lichid vom introduce o capilară care se umectează (a) și alta care nu se umectează (b) (figura IV.5), lichidul se va urca în primul tub capilar și se va coborî în tubul al doilea. În cazul capilarei liofile (a), va avea loc ascensiunea capilară și presiunea capilară negativă se va echilibra cu presiunea hidrostatică a lichidului:

$$p_c = h(\rho_1 - \rho_2)g = \frac{2\sigma}{r} \qquad \text{(IV.28)}$$

unde: h — înălțimea lichidului din tubul capilar; ρ_1 — densitatea lichidului; ρ_2 — densitatea fazei gazoase; g — accelerarea gravitațională.

În cazul capilarei liofobe (b), datorită presiunii capilare pozitive a lichidului, are loc descensiunea capilară. Pentru a găsi relația dintre înălțimea ascensiunii capilare h și umectare, vom exprima raza curburii meniscului r prin unghiul de racord θ și raza tubului capilar $r_0 = r\cos\theta$ (figura IV.5, a). Înlocuind raza curburii în ecuația (IV.28), obținem relația lui Jurin:

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{r_0(\rho_1 - \rho_2)g} \qquad \text{(IV.29)}$$

La umectarea totală $\cos\theta = 1$, iar raza curburii meniscului va fi egală cu raza tubului capilar și deci revenim la formula:

$$h = \frac{2\sigma}{r_0(\rho_1 - \rho_2)g} \qquad \text{(IV.30)}$$

Măsurarea înălțimii ascensiunii capilare stă la baza metodei experimentale de determinare a tensiunii superficiale.

Corpurile poroase hidrofile (ca hârtia, solul) îmbibă apa ușor în urma ascensiunii ei în capilarele acestora.

Presiunea capilară pozitivă a lichidului cu o suprafață convexă duce la mărirea potențialului chimic al lichidului și, respectiv, la mărirea tensiunii vaporilor deasupra suprafeței convexe față de

tensiunea vaporilor lichidului cu suprafață plană. Lichidul cu o suprafață concavă (cu presiune capilară negativă) are, invers, o tensiune de vapori mai mică decât aceea a lichidului cu suprafață plană. Dependența tensiunii vaporilor de raza de curbură a suprafeței este redată de legea lui Thomson (Kelvin):

$$\ln \frac{p_d}{p_0} = \pm \frac{M}{RT(\rho_1 - \rho_2)} \frac{2\sigma}{r} \tag{IV.31}$$

unde: p_d, p_0 — tensiunile de vapori ale lichidului deasupra suprafeței curbate, respectiv deasupra suprafeței plane; M — masa molară a lichidului; r, R, T, ρ_1, ρ_2 au semnificațiile cunoscute. Semnul «+» se referă la suprafețe convexe, pentru care $p_d > p_0$, iar semnul «—», la suprafețe concave, pentru care $p_d < p_0$.

Ecuația Thomson nu se aplică numai pentru echilibrul lichid—vapori saturați, ci și pentru echilibrul lichid—lichid, solid—lichid sub forma:

$$\ln \frac{C_d}{C_0} = \pm \frac{M2\sigma}{RT(\rho_1 - \rho_2)r} \tag{IV.32}$$

unde: C_d este solubilitatea particulelor fazei disperse lichide sau solide cu raza de curbură r; C_0 — solubilitatea fazei disperse cu o suprafață plană; σ — tensiunea interfazică; ρ_1 și ρ_2 — densitățile fazelor respective.

Din ecuația lui Thomson rezultă că la o temperatură constantă tensiunea de vapori este mai mare pentru picăturile mici și, drept consecință, lichidul distilează spontan izoterm de pe suprafața picăturilor mici, condensându-se pe cele mari, proces numit distilare izotermă. In mod analog se va micșora gradul de dispersie și în sistemele solid—lichid, particulele mici cu solubilitate mărită micșorându-se și dispărând prin creșterea celor mai mari, fenomen numit recristalizare izotermă.

Ecuația Thomson duce la concluzii inverse celor anterioare pentru sistemele capilare liofile cu menisc concav. Tensiunea vaporilor lichidului deasupra meniscului concav p_d este mai mică decât tensiunea vaporilor lichidului deasupra suprafeței plane p_0 la una și aceeași temperatură, de unde rezultă condensarea spontană a vaporilor (saturați referitor la suprafața plană și suprasaturați referitor la suprafața concavă) în capilare, fenomen numit condensare capilară.

Fenomenele de distilare și recristalizare izotermă conduc la micșorarea spontană a suprafeței de separație dintre faze și a energiei libere a sistemului, determinând instabilitatea termodinamică a sistemelor disperse.

IV.2.1.3. Metode de măsurare a tensiunii superficiale

Pentru determinarea tensiunii superficiale la limita de separare lichid—gaz, lichid—lichid, se folosesc metodele statice, semistatice și dinamice.

Utilizarea metodelor statice (metoda ascensiunii capilare) permite determinarea valorilor de echilibru ale tensiunii superficiale a lichidelor în stare de imobilitate.

Metodele semistatice (metoda presiunii maxime a bulelor de gaz sau a picăturilor, metoda stalagmometrică, metoda desprinderii inelului) se aplică pentru determinarea valorilor de echilibru ale tensiunii superficiale a suprafeţelor de separare, care apar în timpul măsurărilor cu o viteză mai mică decât viteza stabilirii echilibrului la suprafaţa de separaţie. Metodele dinamice de determinare a tensiunii superficiale (metoda vibraţiilor jetului de lichid şi a undelor superficiale) se bazează pe studierea acţiunilor mecanice ce cauzează comprimarea şi extinderea lichidului. Tensiunea superficială determinată prin metodele dinamice nu caracterizează starea de echilibru, iar valorile dinamice ale tensiunii superficiale nu coincid cu valorile statice îndeosebi la soluţiile în care la formarea rapidă a suprafeţei noi nu se stabileşte echilibrul dintre substanţa tensioactivă în interiorul lichidului şi în stratul superficial.

Vom analiza trei metode frecvent utilizate pentru măsurarea tensiunii superficiale.

a) Metoda ascensiunii capilare

La baza metodei ascensiunii capilare stă formula lui Jurin (IV.29):

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{r_0(\rho_1 - \rho_2)g}$$

care, atunci când umectarea este totală ($\cos\theta = 1$) şi densitatea fazei gazoase se neglijează, devine:

$$h = \frac{2\sigma}{r_0 \rho g}$$

unde: h — ascensiunea capilară; σ — tensiunea superficială a lichidului; ρ — densitatea lichidului; r_0 — raza capilarei; g — acceleraţia gravitaţională.

Pentru determinări mai puţin precise se preferă metoda relativă de evaluare a tensiunii superficiale. Prin măsurarea ascensiunii capilare cu unul şi acelaşi tub capilar, pentru două lichide dintre care unul este lichidul standard, de obicei apa, vom obţine formula de calcul a tensiunii superficiale ρ a lichidului cercetat:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{h\rho}{h_0\rho_0} \qquad \text{(IV.33)}$$

unde indicele 0 se referă la lichidul standard.

Măsurările ascensiunii superficiale se fac cu ajutorul unui tub de sticlă în formă de *U* (figura IV.6), care are una din ramuri *1* suficient de largă, cu diametrul de 3—3,5 cm, iar cealaltă reprezintă

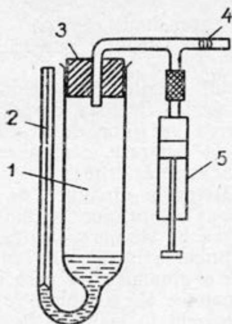


Fig. IV.6. Schema instalației pentru măsurarea tensiunii superficiale prin metoda ascensiunii capilare

un tub capilar gradat *2* cu diametrul de 0,1—0,2 mm. Pentru a condiționa umectarea completă, tubul în prealabil se spală cu amestec cromic cald, se clătește cu apă distilată și se usucă.

Poziția aparatului trebuie să fie verticală, astfel încât lichidul din tubul *1* să aibă suprafața plană.

In ramura largă *1*, cu o pipetă, se introduce lichidul, după care aceasta se astupă cu un dop de cauciuc *3*, prin care trece un tub de sticlă unit cu o seringă *5*, și un robinet *4*. Robinetul se închide și cu ajutorul seringii se mărește presiunea în interiorul sistemului, ceea ce cauzează ridicarea lichidului în tubul capilar. Operația se repetă pentru eliminarea completă a aerului adsorbit pe pereții capilarei și înlesnirea umectării. La deschiderea robinetului, meniscul lichidului în capilară se va coborî până la înălțimea de echilibru. Cu ajutorul catetometrului, se înregistrează poziția marginii meniscului în tubul capilar și a suprafeței plane a lichidului în ramura largă *1*. Diferența dintre aceste poziții va constitui înălțimea ascensiunii capilare *h*. Măsurările se repetă de 3—4 ori pentru lichidul standard și cel cercetat. Nivelele lichidului pot fi citite direct pe scara capilarei gradate, atunci când micșorarea exactității determinărilor tensiunii superficiale este admisibilă.

Pentru determinări precise este necesar a cunoaște unghiul de racord și raza capilarei. Pentru evitarea măsurării unghiului de racord, se recomandă întrebuințarea substanțelor liofile și îndeplinirea strictă a condițiilor de lucru, care contribuie la umectarea completă. Aplicarea formulei de calcul

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{r_0 (\rho_1 - \rho_2) g}$$

necesită efectuarea experienței în vid și determinarea cu precizie a mărimii *h*. Utilizând catetometrul, se înregistrează poziția fundului meniscului și a marginii lui la atingerea cu peretele capila-

rei. La fel se înregistrează poziția suprafeței plane a lichidului din tubul larg. Se determină diferența dintre pozițiile fundului meniscului și a suprafeței plane h_0 și dintre pozițiile fundului meniscului și marginea lui Δh. Ascensiunea capilară h se va calcula cu formula:

$$h = h_0 + \frac{\Delta h}{3} \tag{IV.34}$$

Densitatea lichidului se determină cu picnometrul, iar valoarea tensiunii vaporilor se ia din tabele. Raza capilarei se deduce din măsurările experimentale pentru un lichid cu tensiune superficială cunoscută, folosind formula (IV.30). Cunoscând raza capilarei și $\cos\theta$, se calculează tensiunea superficială a lichidului cercetat, aplicând formula (IV.29).

Dacă temperatura experienței se menține constantă, în condiții corecte de lucru, metoda ascensiunii capilare permite determinarea tensiunii superficiale cu o precizie de 10^{-5} J/m². Fiind o metodă statică, metoda ascensiunii capilare este considerată drept cea mai precisă metodă de determinare a tensiunii superficiale pentru lichidele pure.

b) Metoda presiunii maxime a bulelor de gaz sau a picăturilor

Sub acțiunea unei presiuni suplimentare, prin vârful unui tub capilar, cufundat în lichid, vor ieși bule de aer. Formarea bulei are loc prin curbarea suprafeței de separare între gaz și lichid. Forma meniscului în procesul creșterii bulei se modifică (figura IV.7).

La înaintarea aerului în tubul capilar, meniscul își păstrează

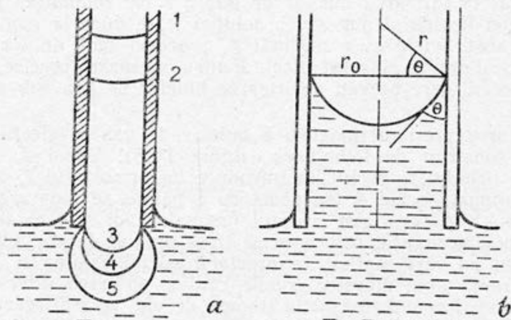


Fig. IV.7. Modificarea curburii meniscului în procesul formării bulelor și desprinderii lor de la vârful tubului capilar

curbura $\frac{1}{r}$ constantă conform formulei $r_0=r\cdot\cos\theta$ (figura IV.7, *a* (*1, 2*); *b*). În continuare curbura crește până când meniscul va avea forma semisferei (figura IV.7, *a* (*3*), $\cos\theta=1$, $r_0=r$) apoi începe din nou să se micșoreze (figura IV.7,*a* (*4*, *5*)).

Deoarece suprafața meniscului este concavă, pentru suflarea bulei va fi necesară exercitarea unei presiuni exterioare p egale, conform formulei lui Laplace, cu presiunea capilară maximă $\frac{2\sigma}{r_0}$ pentru poziția *3* din figura IV.7 plus presiunea hidrostatică a lichidului egală cu: $H(\rho_1-\rho_2)g$, unde: H — adâncimea de imersiune a vârfului capilar în lichidul cercetat la limita de separare lichid—gaz; ρ_1 — densitatea lichidului cercetat; ρ_2 — densitatea fazei gazoase ($\rho_1\gg\rho_2$), g — accelerația gravitațională.

Deci

$$p=\frac{2\sigma}{r_0}+H(\rho_1-\rho_2)g=\frac{2\sigma}{r_0}+H\rho_1 g \qquad \text{(IV.35)}$$

Dacă vârful capilarei nu este cufundat în lichid, ci numai atinge suprafața lui ($H\approx0$), presiunea hidrostatică poate fi neglijată, iar

$$p=\frac{2\sigma}{r_0} \qquad \text{(IV.26)}$$

Formula (IV.26) este valabilă numai atunci când formarea bulelor este un proces încetinit (aproximativ 1—2 bule de gaz în 1 min), deoarece numai în acest caz rezistența dinamică a lichidului va tinde spre zero, iar presiunea în toate punctele fazei gazoase va fi aceeași, respectându-se condițiile de echilibru.

Întrucât la formarea bulelor de gaz are loc reînnoirea parțială a suprafeței lichidului pur sau a soluției, care duce la modificarea tensiunii superficiale și a mărimii p, procesul lent de formare a bulelor va diminua și acest efect. Pentru măsurări precise, se introduc corecții care prevăd deformarea bulelor de gaz sub acțiunea lichidului.

Măsurarea presiunii maxime a bulelor de gaz se efectuează în aparatul construit de Rehbinder (figura IV.8). Vasul *1*, în care se toarnă lichidul respectiv, se introduce în termostatul *2*, se unește cu o trompă de vid *4* (se poate cu o pâlnie de separare) și cu manometrul vertical *3* sau cu unul înclinat. Apoi se închide cu un dop de cauciuc umezit, prin care se trece un tub de sticlă *5*, ce se termină cu un vârf capilar. În prealabil vârful capilar se purifică prin aspirarea unui amestec cromic cald și spălarea ulterioară cu apă distilată. Punând în funcție trompa de vid, se realizează o astfel de diferență între presiunea din interiorul vasului și cea atmosferică, încât prin vârful capilar cufundat în lichid la o adâncime de 1 mm ies bule de aer. Viteza de ieșire a bulelor se reglează cu robinetul pâlniei de separare, astfel încât timpul de formare a fie-

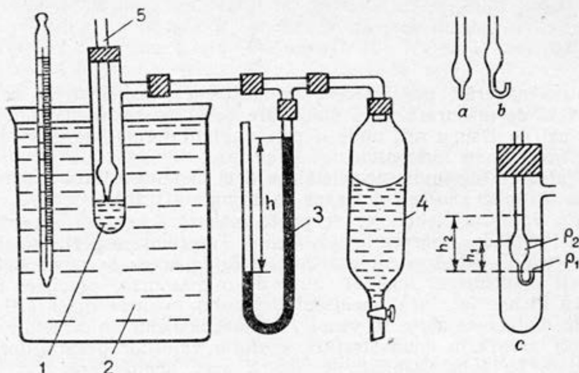


Fig. IV.8. Schema instalației pentru măsurarea tensiunii superficiale prin metoda presiunii maxime a bulelor de gaz şi a picăturilor

cărei bule să nu fie mai mic de 20 s. În momentul ieşirii bulelor, se notează diferența maximă a nivelelor de lichid h din brațele manometrului vertical prevăzut cu o scară milimetrică şi umplut cu un lichid colorat care umectează bine sticla. Experiențele se repetă de 3—4 ori, apoi se ia valoarea medie.

Se fac măsurări pentru lichidul standard (apa) şi pentru lichidul cercetat. Între presiunea maximă în momentul ieşirii bulei p_0 şi mărimea tensiunii superficiale pentru apă σ_0 există relația:

$$p_0 = \frac{2\sigma_0}{r_0} = h_0 g \rho \tag{IV.36}$$

de unde

$$\sigma_0 = \frac{r_0}{2} p_0 = \frac{r_0}{2} h_0 g \rho \tag{IV.37}$$

unde: ρ — densitatea lichidului din tubul manometrului vertical; h_0 — denivelarea maximă a lichidului în tubul manometrului vertical.

Se măsoară apoi valoarea h maximă a soluției cercetate pentru care tensiunea superficială σ se redă prin relația:

$$\sigma = \frac{r_0}{2} p = \frac{r_0}{2} h g \rho \tag{IV.38}$$

Din raportul relațiilor (IV.38) şi (IV.37) rezultă:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{p}{p_0} = \frac{h}{h_0}$$

de unde

$$\sigma=\sigma_0 \frac{h}{h_0} \qquad (IV.39)$$

Pentru măsurări mai precise, se utilizează manometrul înclinat, precizia de măsurare fiind mai mare decât în cazul manometrului vertical de $1/\sin\alpha$ ori, unde α este unghiul format de axa tubului manometric cu orizontala.

Valoarea tensiunii superficiale a apei la temperatura experienței se ia din tabel sau se calculează cu formula (IV.13).

Cu aparatul Rehbinder se poate măsura tensiunea superficială și la limita de separare lichid—lichid. Tensiunea superficială la limita lichid—lichid este o mărime mică, de aceea se recomandă de folosit manometrul înclinat, fiind de o mai mare precizie. El se așază în așa fel, încât meniscul lichidului înaintea măsurărilor să fie la diviziunea zero. În vasul *1* se toarnă lichidele cercetate, care se vor aranja în două straturi, conform valorilor densităților respective. În tubul capilar se aspiră acel lichid care mai puțin umectează pereții capilarei. Atunci când acest lichid formează stratul inferior, vârful capilar se modifică (figura IV.7, *b*). Până la efectuarea experienței, lichidele cercetate se țin în termostat 2—3 ore (după recomandarea profesorului) pentru stabilirea echilibrului. Vârful capilarei se plasează cât mai exact la limita lichid—lichid. Mărimea maximă a presiunii capilare p la desprinderea picăturilor de lichid din vârful capilar se va exprima prin relația:

$$p=\frac{2\sigma}{r_0}+h_1 g\rho_1-h_2 g\rho_2 \qquad (IV.40)$$

unde: σ — tensiunea superficială la limita de separare lichid—lichid; h_1 — înălțimea lichidului din stratul superior al tubului *1*; h_2 — înălțimea lichidului din tubul *5* (figura IV.8, *c*); ρ_1 — densitatea lichidului din stratul superior; ρ_2 — densitatea lichidului care mai puțin umectează pereții capilarei.

În tubul capilar se aspiră lichidul care mai puțin umectează pereții capilarei în așa o cantitate încât nivelul lui să fie același ca în vasul exterior, *1*, deci $h_1=h_2$. Atunci când lichidul din stratul superior al vasului exterior *1* este acel care mai puțin umectează pereții capilarei, el este și lichidul din tubul *5* și $\rho_1=\rho_2$, iar formula de calcul a tensiunii superficiale devine:

$$\sigma=\frac{r_0}{2}p=\frac{r_0}{2}hg\rho=K_1 h \qquad (IV.41)$$

unde: h — denivelarea lichidului în manometrul vertical; ρ — densitatea lui; $K_1=\frac{r_0 g\rho}{2}$.

Când măsurările se fac cu manometrul înclinat:

$$\sigma=K_2 H_0 \qquad (IV.42)$$

unde: H_0 — înălţimea lichidului în manometrul inclinat, pentru care $H_0=h/\sin\alpha$. Constanta K_2 se determină prin măsurarea mărimii H_0 la limita de separare apă—benzen (IV.42). Valoarea tensiunii superficiale la limita de separaţie apă—benzen se ia din îndrumar. Cunoscând constanta K_2, putem determina, cu formula (IV.42), tensiunea superficială la granița de separaţie lichid—lichid pentru un sistem necunoscut.

Atunci când lichidul care mai puţin umectează pereţii capilarei are o densitate mai mare ($\rho_2>\rho_1$), tensiunea superficială la granița de separaţie între două lichide se va calcula în baza formulei (IV.40).

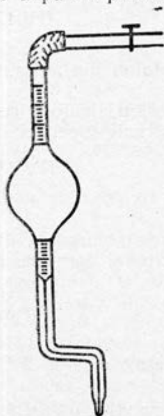
Metoda presiunii maxime a bulelor de gaz are avantajul că nu necesită cunoaşterea unghiului de racord a lichidului studiat.

c) *Metoda stalagmometrică*

Metoda stalagmometrică de determinare a tensiunii superficiale se bazează pe principiul de egalare a greutăţii picăturii P a unui lichid în momentul desprinderii sub acţiunea forţei gravitaţionale dintr-un vârf capilar cu forța superficială, care este exercitată pe lungimea perimetrului interior al capilarei cu raza r_0:

$$P=mg=2\pi r_0\sigma \quad \text{(IV.43)}$$

Această relaţie este aproximativă, desprinderea picăturii având loc după un perimetru mai mic ca inelul tubului capilar. De aceea, pentru a găsi greutatea precisă a unei picături, în formula (IV.43) se introduce coeficientul de proporţionalitate β, care depinde de volumul picăturii V şi raza capilarei r_0:


Fig. IV.9. Stalagmometru

$$P=\beta 2\pi r_0\sigma \quad \text{(IV.44)}$$

Valoarea numerică a funcţiei β este dată în îndreptare.

Măsurările se efectuează cu dispozitivul numit stalagmometru (figura IV.9), construit dintr-un tub de sticlă care are la mijloc o bulă cotată din ambele părţi, iar la capătul inferior o capilară şlefuită plan, prin care se scurg picăturile de lichid. Tuburile din ambele părţi ale bulei cotate, de regulă, sunt gradate.

Greutatea picăturii se poate afla în două moduri: cântărind un număr determinat de picături şi făcând media sau determinând numărul de picături N ce se găsesc în volumul cotat V al stalagmometrului:

$$P=mg=\beta 2\pi r_0\sigma=v\rho g=\frac{V}{N}g\rho \qquad (IV.45)$$

unde: v este volumul picăturii; ρ — densitatea lichidului; m — masa picăturii; g — accelerația forței de gravitație.

Stalagmometrul se așază strict vertical și se aspiră lichidul respectiv până la un nivel mai ridicat de cota superioară. Lăsăm lichidul să curgă și începem numărarea picăturilor atunci când lichidul atinge cota superioară. Determinăm numărul picăturilor care se formează din volumul cotat al stalagmometrului.

Atunci când numărarea se termină la un nivel al lichidului puțin mai jos de cota inferioară, prin măsurări repetate se determină numărul de picături ce revin unei diviziuni a tubului gradat și prin introducerea corecției respective se află numărul precis de picături care se găsesc în volumul cotat al stalagmometrului.

Calcularea tensiunii superficiale cu formula

$$\sigma=\frac{Vg\rho}{N\beta 2\pi r_0} \qquad (IV.46)$$

necesită cunoașterea razei capilarei, determinarea precisă a căreia reprezintă dificultăți. De aceea se recurge la metoda relativă de evaluare a tensiunii superficiale prin utilizarea unui lichid etalon cu tensiune superficială cunoscută, care formează picături apropiate ca volum de picăturile lichidului cercetat (în acest caz coeficientul β va avea aceeași valoare pentru lichidul etalon și cel cercetat). Notând cu indicele zero mărimile caracteristice lichidului etalon, vom avea

$$\sigma_0=\frac{Vg\rho_0}{N_0\beta 2\pi r_0} \qquad (IV.47)$$

unde N_0 este numărul de picături ale lichidului etalon din volumul cotat V al stalagmometrului.

Prin divizarea relațiilor (IV.46) și (IV.47) pentru lichidul cercetat și cel etalon, obținem relația de calcul a tensiunii superficiale:

$$\sigma=\sigma_0\frac{\rho N_0}{N\rho_0} \qquad (IV.48)$$

Densitățile se determină cu picnometrul.

Având la dispoziție stalagmometrul negradat, se recurge la determinarea masei picăturii de lichid prin cântărire și formula de calcul a tensiunii superficiale devine:

$$\sigma=\sigma_0\frac{m}{m_0} \qquad (IV.49)$$

unde: m — masa medie a picăturii lichidului cercetat; m_0 — a lichidului etalon.

Atunci când măsurăm tensiunea superficială a soluțiilor substanțelor tensioactive, moleculele cărora au dimensiuni mari, la curgerea rapidă a lichidului, moleculele solvitului nu reușesc să di-

fuzeze spre suprafaţa picăturii şi măsurările nu se efectuează în condiţii de echilibru. Pentru a mări timpul de formare a picăturii, se foloseşte clema ataşată pe cauciucul de la capătul superior al stalagmometrului, închiderea parţială a căreia face picurarea mai lentă.

Măsurarea tensiunii superficiale a unui lichid volatil se face într-o cameră specială cu vapori saturaţi ai lichidului respectiv, pentru a evita evaporarea lichidului de pe suprafaţa picăturilor.

Pentru mărirea precizei de determinare a tensiunii superficiale prin metodele descrise este necesară utilizarea vaselor perfect curate, a lichidelor purificate prin distilare, precum şi menţinerea temperaturii constante cu deviere de $\pm 0,1°C$.

Alegerea metodei de lucru este impusă, în temei, de natura lichidului cercetat şi de gradul de precizie necesar.

Lucrarea 1

Variaţia tensiunii superficiale a lichidelor pure cu temperatura. Determinarea energiei totale a stratului superficial

Scopul lucrării: măsurarea tensiunii superficiale a lichidelor pure la diferite temperaturi; determinarea energiei superficiale totale şi a energiei superficiale legate.

Utilajul, materialele şi reactivii: instalaţie pentru măsurarea tensiunii superficiale prin metoda presiunii maxime a bulelor de gaz sau a ascensiunii capilare, termostat, pipete, lichidele cercetate şi lichidul etalon (apa).

Modul de lucru şi interpretarea datelor

Pentru un lichid pur (benzen, toluen sau alt lichid recomandat de profesor) se măsoară tensiunea superficială în intervalul de temperaturi de 20—60°C prin metoda presiunii maxime a bulelor de gaz cu utilizarea manometrului înclinat. La temperaturile 20; 30; 40; 50 şi 60°C se măsoară înălţimea maximă a lichidului în tubul manometrului h_0 pentru apă distilată şi pentru lichidul cercetat h în momentul ieşirii bulelor de gaz. Tensiunea superficială a lichidului cercetat se evaluează cu expresia (IV.39), folosind datele tabelate ale tensiunilor superficiale σ_0 ale apei distilate pentru temperaturile la care s-au efectuat măsurările (vezi tabelul *1* din Anexă).

Scăderea tensiunii superficiale cu temperatura se descrie grafic

şi se determină coeficientul unghiular $d\sigma/dT$ al dreptei $\sigma=f(T)$. Energia superficială totală U_s (ε) şi energia superficială legată q_s se calculează cu formulele (IV.11) şi (IV.12).

Datele se trec într-un tabel de forma:

Temperatura, K	Denivelarea capilară medie		σ, J/m²	d σ/dt	q_s, J/m²	U_s, J/m²
	h_0, mm	h, mm				

Lucrarea 2

Influenţa straturilor de adsorbţie asupra capacităţii de umectare. Determinarea energiei de adeziune

Scopul lucrării: hidrofobizarea suprafeţei solide prin adsorbţia substanţelor tensioactive, construirea izotermei de umectare, determinarea energiei de adeziune.

Utilajul, materialele şi reactivii: instalaţie pentru măsurarea unghiului de racord, lampă electrică cu incandescenţă puternică, condensor, stativ, un microscop orizontal echipat cu micrometru ocular; un ecran; instalaţie pentru măsurarea tensiunii superficiale; balonaşe cu capacitatea de 50 ml, plăci de aluminiu; pipete cu vârf capilar, soluţie de acid stearic în benzen.

Modul de lucru şi interpretarea datelor

Se prepară soluţii de acid stearic în benzen cu următoarele concentraţii: 1; 0,5; 0,1; 0,01%. Plăcile de aluminiu se degrasează în prealabil prin ştergerea lor cu vată îmbibată cu benzen şi se cufundă pentru un timp de 20 min în soluţiile substanţei tensioactive, apoi se scot, se îndepărtează de pe ele cu hârtie de filtru excesul de soluţie şi se usucă. Fixând plăcile la un stativ, depunem pe fiecare din ele (utilizând pipeta cu vârf capilar) 3—4 picături mici, astfel încât ele să nu fie deformate de acţiunea gravitaţională. Fascicolul luminos al lămpii cu incandescenţă este transformat de către condensor într-un fascicol convergent de secţiune mică, care proiectează imaginea picăturii pe un ecran fixat. Unghiul de racord poate fi determinat prin fotografierea picăturilor sau conturarea profilurilor lor pe ecran, trasând tangenta în punctul de intersecţie a celor trei suprafeţe. Valoarea unghiului de racord se măsoară cu transportirul, iar cos θ se determină după tabelele cu mărimi trigonometrice.

Unghiul de racord mai poate fi evaluat din dimensiunile picăturii şi anume baza $2r$ şi înălţimea h măsurate prin rotirea micro-

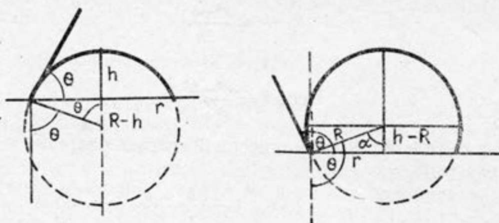


Fig. IV.10. Schema măsurării unghiului de racord

metrului ocular al microscopului. Mărimea $B=\cos\theta$ se calculează cu formula:

$$\cos\theta=\frac{r^2-h^2}{r^2+h^2} \qquad \text{(IV.50)}$$

Pentru o suprafaţă liofilă ($\theta>90°$) (figura IV.10):

$$\cos\theta=\frac{R-h}{R}$$

şi

$$R^2=r^2+(R-h)^2$$

de unde

$$R=\frac{r^2+h^2}{2h}$$

iar

$$R-h=\frac{r^2-h^2}{2h}$$

şi

$$B=\cos\theta=\frac{r^2-h^2}{r^2+h^2}$$

Pentru o suprafaţă liofobă ($\theta>90°$) (figura IV.10):

$$\alpha=\pi-\theta$$

iar

$$\cos\theta=\cos(\pi-\alpha)=-\cos\alpha$$

$$\cos\alpha=\frac{h-R}{R};\ \cos\theta=\frac{R-h}{R}$$

şi

$$R^2=r^2+(h-R)^2$$

de unde

$$R=\frac{r^2+h^2}{2h}$$

iar

$$R-h=\frac{r^2-h^2}{2h}$$

și

$$\cos\theta=\frac{r^2-h^2}{r^2+h^2}$$

Atunci când $r<h$, evaluarea umectării se mai poate face cu următoarea expresie:

$$\cos\theta=1-\frac{h}{r} \qquad \text{(IV.51)}$$

Pentru diminuarea efectului de histereză se recomandă metoda bulelor de gaz imersate. În acest caz suprafața solidă cercetată se imersează în apă într-o poziție orizontală la o adâncime mică (3—5 mm), pentru a înlătura acțiunea presiunii hidrostatice asupra formei bulelor de gaz. Utilizând o pipetă cu vârf capilar îndoit, sub suprafața solidului se introduc bule de aer. Unghiul de racord se determină, de asemenea, din profilul sau din dimensiunile bulei fiind măsurat întotdeauna prin interiorul lichidului. Valorile numerice medii ale umectării B calculate cu relația (IV.50) pentru diferite concentrații ale acidului stearic se notează pe grafic și, unind punctele, se obține curba $B=f(c)$, care este izoterma de umectare. Din grafic se determină concentrația substanței tensioactive, pentru care valoarea inițială a umectării își va schimba semnul (punctul de inversiune).

Printr-o metodă propusă de profesor se determină tensiunea superficială a soluțiilor substanțelor tensioactive σ_{lg} și cu formula (IV.22) se evaluează energia de adeziune.

Datele se introduc într-un tabel de forma:

Concentrația soluțiilor substanței tensioactive, mol/l	σ_{lg}, J/m²	$d=2r$, diviziuni				h, diviziuni				B_{med}	E_a, J/m²
		d_1	d_2	d_3	d_4	h_1	h_2	h_3	h_4		

Lucrarea 3

Determinarea tensiunii superficiale la granița de separație lichid—lichid Regula lui Antonov

Scopul lucrării: verificarea experimentală a regulii lui Antonov.

Utilajul, materialele și reactivii: instalație

pentru măsurarea tensiunii superficiale, balonașe, pipete, pâlnie de separare, lichide nepolare (benzen, toluen, tetraclorură de carbon, hexan etc.), apă distilată.

Modul de lucru și interpretarea datelor

In 3—4 balonașe se toarnă volume egale de apă distilată și solvent organic nemiscibil cu apa. Amestecurile se agită aproximativ timp de o oră sub nișă. După stratificarea lichidelor reciproc saturate, ele se separă utilizând pâlnia de separare. Prin metoda presiunii maxime a bulelor de gaz se măsoară tensiunea superficială a lichidelor reciproc saturate la granița cu aerul (σ_{l_1g} și σ_{l_2g}). Prin metoda presiunii maxime a bulelor de lichid se măsoară tensiunea interfacială la granița de separație lichid—lichid ($\sigma_{l_1l_2}$). Tensiunile superficiale σ_{l_1g} și σ_{l_2g} se evaluează cu formula (IV.39), iar $\sigma_{l_1l_2}$ cu formula (IV.42). Ca lichid etalon se folosește apa distilată, tensiunea superficială a căreia pentru diferite temperaturi este dată în tabelul 1 (din Anexă). Diferența tensiunilor superficiale ale lichidelor reciproc saturate (IV.24) se compară cu tensiunea interfacială determinată la granița de separație lichid—lichid.

Datele se introduc într-un tabel de forma:

Sistemul $l_1—l_2$	σ_{l_1g}, J/m²	σ_{l_2g}, J/m²	$\sigma_{l_1l_2}= =\sigma_{l_1g}-\sigma_{l_2g}$, J/m²	$\sigma_{l_1l_2}$ (măsurată), J/m²

Capitolul IV.3

FENOMENE DE ADSORBȚIE

IV.3.1. Generalități

În conformitate cu principiul II al termodinamicii, la limita de separație între fazele unui sistem policomponent se acumulează spontan acel component care provoacă diminuarea entalpiei libere a sistemului. Acest proces de concentrare a substanței în stratul superficial poartă denumire de adsorbție. In cazul când un component al sistemului se acumulează în interiorul fazei celuilalt component, fenomenul poartă denumirea de absorbție. Substanța la suprafața căreia se produce concentrarea altei substanțe se numește adsorbant, iar substanța adsorbită se numește adsorbat.

In unele cazuri este dificil să se afirme categoric că adsorbatul s-a concentrat numai la suprafaţa de separaţie fără a pătrunde şi în interiorul fazei adsorbantului. Atunci când mecanismul procesului nu este definit sau când parcurg concomitent diverse procese, se utilizează termenul comun numit sorbţie.

In funcţie de natura forţelor de adsorbţie, deosebim: adsorbţie fizică asemănătoare cu condensarea şi lichefierea gazului, determinată de acţiunea forţelor van der Waals (forţe de dispersie sau interacţiuni nepolar—nepolar, interacţiuni polar—polar, interacţiuni polar—polar indus) şi adsorbţie chimică bazată pe interacţiunea chimică între adsorbant de adsorbat.

Căldura de adsorbţie, având valoare pozitivă în cazul adsorbţiei fizice, constituie aproximativ 8—40 kJ/mol, iar în cazul adsorbţiei chimice depăşeşte valoarea de 80 kJ/mol, atingând mărimea căldurilor reacţiilor chimice (aproximativ 400 kJ/mol). Adsorbţia chimică, cât şi procesul invers — desorbţia chimică — necesită energie de activare. Spre deosebire de adsorbţia fizică, adsorbţia chimică are un caracter specific.

Adsorbţia fizică are loc la temperaturi joase şi echilibrul de adsorbţie se stabileşte rapid. In cazul adsorbanţilor poroşi, difuzia moleculelor adsorbatului în interiorul porilor necesită timp mai îndelungat.

Adsorbţia chimică se caracterizează cu viteză redusă la temperaturi mici. O dată cu creşterea temperaturii, adsorbţia fizică scade şi se intensifică adsorbţia chimică, iar ambele procese se suprapun adesea într-un proces fizico-chimic unic.

Mărimea adsorbţiei se exprimă prin a — cantitatea de adsorbat care revine la o unitate de suprafaţă a adsorbantului şi se exprimă în mol/m^2. Mărimea a caracterizează concentraţia superficială a adsorbatului.

Ţinând cont de faptul că la lichide suprafaţa geometrică coincide cu cea reală şi poate fi măsurată, iar la solide suprafaţa reală este întotdeauna mai mare decât cea geometrică şi este greu de evaluat cantitativ, adsorbţia se exprimă prin A — cantitatea de adsorbat din volumul stratului superficial de adsorbat care revine unei unităţi de masă a adsorbantului şi se exprimă în mol/g.

Conform definiţiei lui Gibbs, adsorbţia Γ este privită ca un exces superficial, fiind exprimată prin surplusul molilor de adsorbat aflat în volumul stratului superficial cu suprafaţa de 1 m^2 faţă de numărul de moli de adsorbat care se găsesc în acelaşi volum al adsorbantului din interiorul fazei.

Mărimea experimentală a adsorbţiei, de obicei, se determină din diferenţa dintre concentraţia iniţială şi cea de echilibru al adsorbatului, ceea ce corespunde valorilor Γ. In cazul surplusului substanţelor tensioactive, concentraţia adsorbatului din stratul superficial C_s depăşeşte cu mult concentraţia adsorbatului din interiorul lichidului $C_v (C_s \gg C_v)$, de unde concentraţia de echilibru a adsorbatului poate fi neglijată, iar mărimile Γ şi a sunt aproximativ egale. Această egalitate se respectă şi la concentraţii mici de adsor-

bat cu solubilitate redusă, moleculele tensioactive ale căruia se acumulează doar în stratul superficial. Conform definiţiilor:

$$a=\frac{C_sV_s}{s}=C_sh \qquad (IV.52)$$

$$\Gamma=\frac{V_s(C_s-C_v)}{s} \qquad (IV.53)$$

$$\Gamma=\frac{V(C_0-C_v)}{s} \qquad (IV.54)$$

unde: C_s — concentraţia adsorbatului în stratul superficial cu volumul V_s şi grosimea h; C_v — concentraţia adsorbatului la echilibru; C_0 — concentraţia iniţială a adsorbatului; V — volumul fazei lichide; s — suprafaţa adsorbantului. Combinând relaţiile (IV.52) şi (IV.53), obţinem relaţia între a şi Γ:

$$\Gamma=a-C_vh \qquad (IV.55)$$

In funcţie de caracterul fazelor ce formează sistemul dat, sunt posibile 3 cazuri: 1) adsorbţia unui gaz sau a unui lichid pe o suprafaţă lichidă; 2) adsorbţia unui gaz pe suprafaţa solidă; 3) adsorbţia unui component al soluţiei pe suprafaţa fazei solide care este în contact cu soluţia.

E de menţionat că legităţile de bază ale fenomenelor de adsorbţie sunt comune pentru orice suprafaţă de separaţie.

Studiul adsorbţiei necesită: 1) cunoaşterea variaţiei adsorbţiei cu temperatura; funcţiile $a=f(T)$ la $p=$const şi $a=f(T)$ la $C=$const se numesc izobare şi izopicne de adsorbţie; 2) cu concentraţia sau presiunea de echilibru; funcţiile $a=f(C)$ la $T=$const şi $a=f(P)$ la $T=$const se numesc izoterme de adsorbţie; 3) cunoaşterea variaţiei concentraţiei sau presiunii de echilibru cu temperatura la mărimea constantă a cantităţii de adsorbat; funcţiile $p=f(T)$ şi $C=$ $=f(T)$ la $a=$const se numesc izostere.

Izobarele, izotermele şi izosterele de adsorbţie ale proceselor reversibile satisfac respectiv următoarele condiţii:

$$\left(\frac{\partial a_l}{\partial T}\right)_p \leqslant 0,\ \left(\frac{\partial a_l}{\partial p_l}\right)_T \geqslant 0,\ \left(\frac{\partial p_l}{\partial T}\right)_{a_l} \geqslant 0,\ \left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)_{a_l} \geqslant 0 \qquad (IV.54)$$

Izostera experimentală permite determinarea căldurii diferenţiale de adsorbţie ΔH_{ads} conform ecuaţiei:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{dT}\right)_{a_l}=\frac{\Delta H_{ad}}{RT^2} \qquad (IV.55)$$

Suprafaţa specifică a adsorbanţilor solizi variază în limitele 1—500 m²/g, de aceea adsorbţia pe suprafeţele solide poate fi determinată cu precizie prin măsurări directe, determinând creşterea masei adsorbantului sau scăderea concentraţiei adsorbatului, ceea ce nu se poate efectua pentru suprafeţele lichidelor, comparativ mici.

IV.3.2. Adsorbţia pe suprafaţa lichidelor

Adsorbţia pe suprafeţe lichide într-un sistem constituit din mai mulţi componenţi se realizează prin scăderea tensiunii superficiale a suprafeţei. Pentru suprafeţele lichide de separaţie există posibilitatea măsurării precise a tensiunii superficiale, care depinde de potenţialul chimic μ şi, evident, de concentraţia adsorbatului.

Utilizarea funcţiei $G^* = G - \Sigma n_i \mu_i$ conduce la obţinerea din ecuaţia (IV.3) a următoarei relaţii:

$$dG^* = -SdT + Vdp - \Sigma n_i d\mu_i + \sigma ds \qquad (IV.56)$$

de unde reiese:

$$\left(\frac{\partial^2 G^*}{\partial \mu_i ds}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial^2 G^*}{\partial s \partial \mu_i}\right)_{T,p} \qquad (IV.57)$$

sau

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial n_i}{\partial s}\right)_{T,p} = -\Gamma_i \qquad (IV.58)$$

Prin înlocuirea valorii $d\mu = RT d\ln C$ în ecuaţia lui Gibbs:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i}\right)_{p,T} = -\Gamma_i \qquad (IV.59)$$

pentru soluţii diluate obţinem ecuaţia izotermei de adsorbţie Gibbs:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\frac{d\sigma}{dC} \qquad (IV.60)$$

unde: C — concentraţia la echilibru a substanţei dizolvate sau gazoase în mediul în care are loc adsorbţia; $G = -\frac{d\sigma}{dC}$ — activitatea superficială a substanţei adsorbite care caracterizează capacitatea acesteia de a modifica tensiunea superficială a adsorbantului. Atunci când creşterea concentraţiei substanţei dizolvate duce la micşorarea tensiunii superficiale ($d\sigma/dC < 0$), adsorbţia va avea valoare pozitivă (vezi IV.60). Substanţele tensioactive, de regulă, posedă o solubilitate mică, care determină acumularea lor în stratul superficial. Moleculele substanţelor tensioactive sunt bipolare, fiind formate din părţi nepolare care reprezintă catene de hidrocarbură şi părţi polare cum ar fi: $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $-SO_3H$. Partea nepolară a moleculei tensioactive este notată convenţional cu o linie, iar cea polară cu un cerc.

La interfaţa lichid—gaz, moleculele substanţelor tensioactive se orientează cu grupa polară spre faza polară (soluţia apoasă), în timp ce catena de hidrocarbură se îndreaptă către faza gazoasă nepolară (figura IV.11).

Substanţele tensioinactive (electroliţii) sunt solubile în apă. O dată cu mărirea concentraţiei acestora, tensiunea superficială a

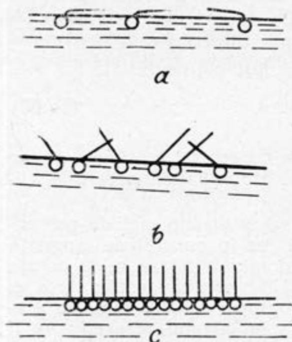


Fig. IV.11. Strat de adsorbție nesaturat: *a* — la concentrații mici; *b* — la concentrații intermediare; *c* — strat de adsorbție saturat

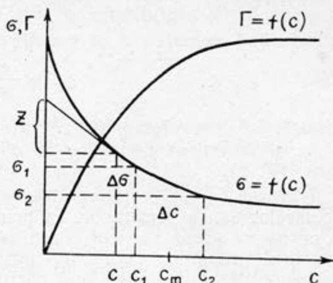


Fig. IV.12. Izoterma tensiunii superficiale și a adsorbției

soluției crește ($d\sigma/dC>0$), iar adsorbția, conform izotermei de adsorbție a lui Gibbs (IV.60), este negativă, deci concentrația substanțelor tensioactive în stratul superficial este mai mică decât în interiorul soluției.

Trasând curba $\sigma=f(C)$ la T=const (figura IV.12), observăm o scădere pronunțată a tensiunii superficiale în domeniul concentrațiilor mici. În domeniul concentrațiilor mari, la creșterea în continuare a concentrației adsorbatului, această scădere devine atât de mică, încât, practic, mărimea σ capătă o valoare constantă și înregistrarea unei creșteri slabe a adsorbției nu e posibilă, deși e însoțită de o sporire considerabilă a potențialului chimic al substanței tensioactive.

La suprafețe lichide de separație, tensiunea superficială poate fi măsurată ușor. Pe baza curbei experimentale $\sigma=f(T)$, utilizând ecuația (IV.60), putem construi izoterma de adsorbție $\Gamma=f(C)$. Un astfel de calcul se efectuează prin metoda grafică. Se duc tangente la curba $\sigma=f(C)$ în punctele care corespund diferitelor concentrații și se prelungesc până la întretăierea cu axa ordonatelor (figura IV.12). Prin punctele de tangență se trasează paralele până la intersecția cu axa ordonatelor. Segmentele de pe axa ordonatelor cuprinse între tangentă și dreapta orizontală se notează prin z. Din grafic rezultă:

$$-\frac{d\sigma}{dC}=\frac{z}{C} \qquad \text{(IV.61)}$$

de unde lungimea segmentului z, exprimată în unități de tensiune superficială, se va exprima prin relația:

$$z=-C\frac{d\sigma}{dC} \qquad \text{(IV.62)}$$

Introducând valoarea z în ecuația (IV.60), obținem:

$$\Gamma=\frac{z}{RT} \qquad \text{(IV.63)}$$

Valorile lui Γ evaluate pentru diferite concentrații se notează pe grafic și la unirea punctelor se obține izoterma de adsorbție (figura IV.12).

Trasarea corectă a tangentelor se face utilizând metoda perpendicularelor sau a secantelor. In primul caz în punctul de tangență pe curbă se așază vertical o oglindă dreptunghiulară mică în așa mod încât imaginea curbei din oglindă să prezinte continuarea ei fără punct de inflexiune. Apoi poziția oglinzii se însemnă pe grafic prin ducerea unei drepte. Tangenta în punctul respectiv va fi perpendiculara dusă la această dreaptă. In cazul al doilea în apropierea punctului de tangență se duc două secante paralele care întretaie curba prin 2 puncte aflate de ambele părți ale punctului de tangență. Punctul de tangență se va obține la întretăierea dreptei care unește mijlocul secantelor cu curba. Tangenta se va trasa prin acest punct paralel cu cele două secante.

Izoterma adsorbției mai poate fi trasată pornind de la izoterma tensiunii superficiale pe baza metodei aproximative de determinare a variațiilor $\sigma_2-\sigma_1=\Delta\sigma$ pentru variațiile $C_2-C_1=\Delta C$, înlocuind raportul $\frac{d\sigma}{dC}$ în ecuația (IV.60) cu $\frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$, iar concentrația C cu concentrația medie $\frac{C_1+C_2}{2}=C_m$:

$$\Gamma=-\frac{C_m}{RT}\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \qquad \text{(IV.64)}$$

Această metodă se utilizează, de obicei, pentru acea porțiune a izotermei tensiunii superficiale care are o curbură mică, când trasarea tangentelor este dificilă și neprecisă.

Studiul fenomenului de adsorbție permite determinarea ariilor moleculare q ale substanțelor adsorbite, precum și grosimea stratului monomolecular de adsorbție δ.

După cum se vede din figura IV.12, porțiunile inițiale ale curbelor $\sigma=f(C)$ și $\Gamma=f(C)$, care corespund valorilor mici ale concentrațiilor substanțelor tensioactive și, respectiv, unui strat superficial de adsorbție incomplet, reprezintă aproape o dependență liniară. La atingerea unei concentrații de saturație, când stratul de adsorbție este compact, mărimile σ și Γ, practic, încetează a se mai schimba, tensiunea superficială atingând valoarea ei minimă, iar adsorbția valoarea maximă Γ_{max}.

Pornind de la ipoteza stratului de adsorbţie monomolecular, Langmuir a redat relaţia dintre mărimea adsorbţiei Γ şi concentraţia de echilibru a adsorbatului C:

$$\Gamma=\Gamma_{max}\frac{kC}{1+kC} \qquad (IV.65)$$

unde k este constanta de echilibru a procesului de adsorbţie. La concentraţii mici ($kC\ll1$) ecuaţia (IV.65) conduce la expresia $\Gamma=\Gamma_{max}kC$, iar la concentraţii mari ($kC\gg1$) la $\Gamma=\Gamma_{max}=\text{const}$ (figura IV.12). Se cere de menţionat că mărimea precisă a adsorbţiei maxime Γ_{max} nu poate fi apreciată după palierul orizontal al izotermei de adsorbţie. Constantele k şi Γ_{max} pot fi determinate prin rezolvarea sistemului de două ecuaţii cu două necunoscute (cunoscând valorile Γ_1 şi Γ_2 pentru concentraţiile de echilibru C_1 şi C_2) sau prin metoda grafică.

Utilizând forma liniarizată a ecuaţiei lui Langmuir:

$$\frac{C}{\Gamma}=\frac{C}{\Gamma_{max}}+\frac{1}{k\,\Gamma_{max}} \qquad (IV.66)$$

din reprezentarea grafică $\frac{C}{\Gamma}=f(C)$ (figura IV.13) obţinem valoarea adsorbţiei maxime Γ_{max} egală cu cotangenta unghiului de înclinare a dreptei şi mărimea $\frac{1}{\Gamma_{max}k}$ egală cu ordonata la origine.

Atunci când toate punctele experimentale ale funcţiei $\frac{C}{\Gamma}=f(C)$ nu se aranjează bine pe o dreaptă şi este dificil a trasa dreapta şi a determina panta ei, se recomandă utilizarea metodei pătratelor minime. Exprimând relaţia (IV.66) prin $y=ax+b$, unde

$$y=C/\Gamma;\quad a=\frac{1}{\Gamma_{max}};\quad b=1/k\Gamma_{max}$$

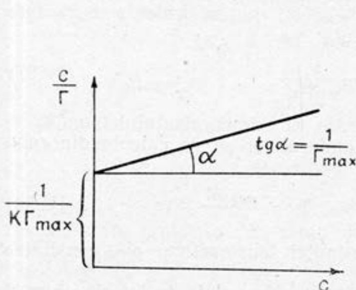


Fig. IV.13. Grafic pentru determinarea constantelor ecuaţiei lui Langmuir (Γ_{max}, k)

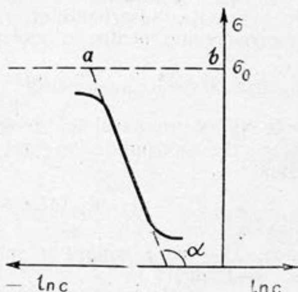


Fig. IV.14. Grafic pentru determinarea constantelor ecuaţiei lui Şişkovski

coeficienţii a şi b se vor calcula cu ecuaţiile:

$$a = \frac{n\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i - a\sum_{i=1}^{n} x_i}{n}$$

unde: x_i şi y_i — valorile absciselor şi ordonatelor punctelor experimentale ale funcţiei liniare $C/\Gamma = f(C)$; n — numărul punctelor experimentale.

Determinând coeficienţii a şi b, se va evalua valoarea Γ_{max}. Datele experimentale şi rezultatele calculelor se vor trece într-un tabel de forma:

Nr.	x	y	x^2	y^2	xy	a	b	Γ_{max}, $\frac{mol}{m^2}$
1								
2								
3								
4								
5								
.								
.								
.								
n	$\sum_{i=1}^{n} x_i$	$\sum_{i=1}^{n} y_i$	$\sum_{i=1}^{n} x_i^2$	$\sum_{i=1}^{n} y_i^2$	$\sum_{i=1}^{n} x_i y_i$			

Cunoscând numărul de molecule de adsorbat care acoperă 1 m² din suprafaţa adsorbantului ($\Gamma_{max} N_A$), putem calcula suprafaţa q, care revine pentru o moleculă:

$$q = \frac{1}{\Gamma_{max} N_A} \qquad \text{(IV.67)}$$

unde N_A este numărul lui Avogadro. Grosimea stratului monomolecular care corespunde lungimii moleculelor se va calcula din relaţiile:

$$\Gamma_{max} M = \rho \cdot \delta s; \quad \delta = \frac{\Gamma_{max} \cdot M}{\rho} \qquad \text{(IV.68)}$$

unde: M — masa molară a substanţei tensioactive; ρ — densitatea ei; $s = 1$ m².

E necesar de menţionat că pentru prima dată în istoria chimiei parametrii moleculari au fost determinaţi prin metode chimico-coloidale, fiind adeveriţi ulterior prin diverse metode.

În 1909, Şişkovski a stabilit ecuaţia empirică care exprimă variaţia tensiunii superficiale a soluţiilor apoase cu creşterea concentraţiei acizilor alifatici în seria omoloagă:

$$\sigma_0-\sigma=\sigma_0 B\ln\left(\frac{C}{A}+1\right) \tag{IV.69}$$

unde: σ_0 — tensiunea superficială a solventului; σ — a soluţiei cu concentraţia C; B şi A — constante empirice. Pentru toţi termenii unei serii omoloage de substanţe tensioactive coeficientul B are o valoare constantă, iar coeficientul A caracterizează activitatea superficială a substanţei tensioactive şi se triplează aproximativ la mărirea catenei de hidrocarbură a substanţei tensioactive cu o diferenţă omoloagă. Diferenţiind ecuaţia lui Şişkovski, obţinem:

$$-d\sigma=\sigma_0 B\,\frac{dC}{C+A} \tag{IV.70}$$

Introducând valoarea $-\frac{d\sigma}{dC}$ în ecuaţia (IV.60), obţinem izoterma lui Langmuir:

$$\Gamma=\frac{\sigma_0 B}{RT}\,\frac{kC}{kC+1} \tag{IV.71}$$

care evidenţiază semnificaţia mărimilor Γ_{max} şi k:

$$\Gamma_{max}=\frac{\sigma_0 B}{RT};\ k=\frac{1}{A} \tag{IV.72}$$

Tratarea grafică a ecuaţiei lui Şişkovski permite determinarea constantelor Γ_{max} şi k ale ecuaţiei lui Langmuir şi, prin urmare, trasarea izotermei de adsorbţie.

Descompunerea în şir a mărimii $\ln\left(\frac{C}{A}+1\right)$ în domeniul concentraţiilor mici indică o dependenţă liniară între tensiunea superficială şi concentraţie (figura IV.12):

$$\sigma_0-\sigma=\sigma_0 BC/A=\kappa C\,(\kappa=\text{const}) \tag{IV.73}$$

Pentru concentraţii mari $\left(\frac{C}{A}\gg 1\right)$, ecuaţia lui Şişkovski exprimă o dependenţă logaritmică:

$$\sigma_0-\sigma=\sigma_0 B\ln\frac{C}{A} \tag{IV.74}$$

Dependenţa grafică dintre σ şi $\ln C$ (figura IV.14) reprezintă o linie dreaptă, tangenta unghiului de înclinare a căreia este egală cu $\Gamma_{max}RT\left(\Gamma_{max}=\frac{\sigma_0 B}{RT}\right)$. Conform ecuaţiei (IV.74), segmentul *ab* obţinut la intersectarea dreptei $\sigma=f(\ln C)$ cu linia $\sigma=\sigma_0$ este egal cu $-\ln 1/A$ (la înlocuirea lui $\sigma=\sigma_0$ în ecuaţia (IV.74) se obţine

$\sigma_0 B \ln \frac{C}{A} = 0$, prin urmare: $\ln C - \ln A = 0$, iar $\ln C = -\ln 1/A$). La integrarea izotermei lui Gibbs în domeniul concentraţiilor mari, când adsorbţia atinge mărimea ei maximă Γ_{max}:

$$\int d\sigma = -RT \int \Gamma \frac{dC}{C} \qquad \text{(IV.75)}$$

obţinem:

$$\sigma = -\Gamma_{max} RT \ln C + \text{const} \qquad \text{(IV.76)}$$

care exprimă dependenţa liniară între σ şi $\ln C$. Conform relaţiei (IV.74), Γ_{max} se determină grafic pentru acea parte a izotermei când σ variază liniar cu $\ln C$, iar adsorbţia se menţine constantă, egală cu Γ_{max}. Aceasta se explică prin modificarea stratului subiacent de adsorbţie la mărirea lui C, care duce la variaţia tensiunii superficiale când $\Gamma = \Gamma_{max}$, cât şi prin necesitatea de a înlocui concentraţia în ecuaţia (IV.60) prin activitate.

Metoda grafică de determinare a caracteristicilor stratului de adsorbţie al substanţelor tensioactive prin utilizarea ecuaţiei lui Şişkovski este mai exactă decât metoda tangentelor cu utilizarea ecuaţiei (IV.60).

IV.3.3. Regula lui Traube-Duclaux

Cercetarea dependenţei $\sigma = f(C)$ in domeniul concentraţiilor mici duce la stabilirea regulii empirice Traube-Duclaux, conform căreia în aceeaşi serie omoloagă pentru doi termeni succesivi raportul activităţilor superficiale este aproximativ egal cu 3,4:

$$\frac{G_{n+1}}{G_n} = \frac{\Gamma_{n+1}}{\Gamma_n} \cong 3{,}2 \qquad \text{(IV.77)}$$

Aceasta se explică prin scăderea solubilităţii substanţelor tensioactive în seria omoloagă la creşterea catenei de hidrocarbură. Ca urmare substanţa trece mai uşor în stratul superficial. Considerând grosimea stratului de adsorbţie egală cu δ, concentraţia adsorbatului în stratul de adsorbţie se va exprima prin raportul $\Gamma/\delta s = \Gamma/\delta$ ($s = 1$ m²).

Lucrul procesului reversibil de trecere a unui mol de adsorbat din volumul soluţiei cu concentraţia C în stratul superficial va fi:

$$A = RT \ln \frac{\Gamma/\delta}{C} = RT \ln \frac{\Gamma}{C\delta} \qquad \text{(IV.78)}$$

Pentru 2 termeni succesivi ai şirului omolog

$$A_n - A_{n-1} = RT \ln \frac{(\Gamma/\partial C)_n}{(\Gamma/\partial C)_{n-1}} = RT \ln 3{,}2 \cong 2678 \text{ (J/mol)} \quad \text{(IV.79)}$$

Scăderea energiei libere a procesului de adsorbție cu aproximativ 2678 J/mol pentru fiecare radical $-CH_2-$ într-o serie omoloagă în domeniul concentrațiilor mici denotă aceeași poziție pe suprafața lichidului a fiecărui radical $-CH_2-$ din catena hidrocarburii substanței tensioactive. Deci, în stratul de adsorbție nesaturat, catenele de hidrocarbură ale substanțelor tensioactive sunt «culcate» pe suprafața lichidului, pe când într-un strat saturat, aranjarea moleculelor adsorbatului este compactă și locul ocupat de molecula tensioactivă pe suprafața lichidului nu depinde de lungimea catenei (figura IV.11, *c*).

IV.3.4. Izoterma straturilor subțiri

În paragrafele precedente s-a demonstrat că limita superioară a adsorbției pozitive corespunde deplasării complete a moleculelor de solvent din stratul superficial și formării la suprafață a unui strat compact de adsorbție, care se mai numește strat subțire, peliculă superficială sau film.

În cazul concentrațiilor superficiale mici (vezi (IV.73)).

$$-\frac{d\sigma}{dC} = K = \frac{\Delta\sigma}{C} \quad \text{(IV.80)}$$

și mărimea adsorbției, conform izotermei de adsorbție a lui Gibbs (ecuația (IV.60)), se va exprima prin relația:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\frac{d\sigma}{dC} = \frac{\Delta\sigma}{RT} \quad \text{(IV.81)}$$

Ținând cont că Γ este numărul de moli adsorbiți pe o unitate de suprafață, inversul acestei valori va reprezenta suprafața ce revine unui mol de adsorbat (suprafața molară):

$$\frac{1}{\Gamma} = s \quad \text{(IV.82)}$$

de unde expresia (IV.81) devine:

$$s\Delta\sigma = RT \quad \text{(IV.83)}$$

Ecuația obținută se numește ecuația de stare a gazului bidimensional, iar mărimea $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = \pi$, presiunea gazului bidimensional.

Prin analogie cu ecuația de stare a gazului ideal ($pV = RT$), unde p este presiunea, iar V volumul molar al gazului ideal (tridimensional), π este forța ($\sigma_0 - \sigma$) care determină tendința stratu-

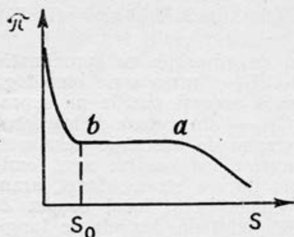


Fig. IV.15. Izoterma de compresiune a gazului bidimensional

lui monomolecular de a se extinde, iar s «volumul» gazului bidimensional.

Pe măsură ce crește concentrația superficială a substanței tensioactive, acțiunea forțelor de coeziune nu poate fi neglijată și în locul ecuației (IV.83) se utilizează analogul ecuației van der Waals, ecuația Frumkin:

$$(\pi+\alpha/s^2)(s-s_0)=RT \qquad \text{(IV.84)}$$

unde: α/s^2 — analogul bidimensional al presiunii interne p_i a gazului real; s_0 — cosuprafața analoagă covolumului b din ecuația van der Waals.

La creșterea concentrației superficiale, gazul ideal bidimensional se va transforma în «gaz real» bidimensional, care la presiunea «vaporilor saturați» π_s se va condensa, trecând în stare lichidă (figura IV.15). Pe diagrama de stare a unui mol de gaz dimensional apare un palier orizontal *ab:* condensarea parțială începe în punctul a prin formarea insulelor de lichid care în punctul b se unesc, formând lichidul bidimensional continuu. Proiecția punctului $b—s_0$ corespunde suprafeței molare a substanței respective, care formează pelicula monomoleculară de adsorbție. Aceste pelicule se numesc filme «solubile», spre deosebire de filmele insolubile sau etalate formate de omologii superiori insolubili. Filmele insolubile se pot obține numai atunci când valoarea coeficientului de etalare a substanței respective este pozitivă.

Ecuația de stare a gazului bidimensional este universală și se aplică atât pentru substanțele tensioactive solubile, cât și pentru substanțele insolubile, care formează filme etalate. Pentru obținerea unui film insolubil, pe suprafața apei se picură o soluție diluată care conține o cantitate bine determinată de substanță dizolvată într-un solvent volatil. După evaporarea solventului, pe suprafața apei rămâne pelicula superficială insolubilă.

Lucrările experimentale au demonstrat că filmele insolubile sunt, de regulă, monomoleculare, iar moleculele stratului superficial condensat sunt orientate perpendicular pe suprafață.

Izoterma de stare a stratului monomolecular de adsorbție pen-

tru substanțele tensioactive solubile poate fi trasată utilizând mărimile $\pi=\sigma_0-\sigma$ și $s_0=\frac{1}{\Gamma}$, luate din izotermele experimentale ale tensiunii superficiale $\sigma=f(C)$ și ale adsorbției $\Gamma=f(C)$. Pentru substanțele insolubile și slab solubile, măsurarea tensiunii superficiale nu conferă precizia cuvenită, drept consecință presiunea superficială π se măsoară cu balanța lui Langmuir.

Izoterma de stare a gazului bidimensional se utilizează la determinarea parametrilor moleculari ai stratului superficial. Suprafața q, care revine unei molecule în stratul superficial, se va calcula cu formula

$$q=s_0/N_A \qquad \text{(IV.85)}$$

Din relația $\Gamma_{max}=\frac{B\sigma_0}{RT}$, unde B este o mărime constantă pentru toți termenii unei serii omoloage și puțin variază pentru diferite clase de substanțe tensioactive (acizi organici, alcooli). rezultă că suprafața q ocupată de o moleculă în stratul compact de adsorbție este aceeași în cadrul seriei omoloage. Spre exemplu, pentru acizii superiori din seria alifatică $q=20{,}5\ \text{Å}^2=20{,}5\cdot10^{-20}\ m^2$, iar pentru esterii acizilor alifatici saturați $q=22\ \text{Å}^2=22\cdot10^{-20}\ m^2$, independent de lungimea catenei de hidrocarbură. Aceste valori corespund satisfăcător suprafețelor moleculare ale substanțelor respective determinate prin alte metode.

IV.3.5. Adsorbția din soluții pe suprafețe solide

Adsorbția moleculelor de neelectrolit din soluții se complică prin prezența în faza lichidă a, cel puțin, doi componenți (solventul și solvitul), care în funcție de natura și concentrația lor pot fi adsorbiți pe suprafața adsorbantului solid. Pentru a exclude adsorbția solventului, în cazul suprafețelor solide nepolare (cărbune activ, talc), substanțele tensioactive se vor adsorbi din soluții polare (apoase), iar în cazul suprafețelor polare (silicagel, argilă) din soluții nepolare (C_6H_6) (figura IV.16).

Conform regulii Rehbinder, cu cât este mai mare diferența dintre polaritățile solventului și adsorbantului, cu atât mai mare este capacitatea de adsorbție a adsorbatului (solvitului), a cărui polaritate este situată întotdeauna între polaritățile ambelor faze.

În cazul adsorbanților solizi în care predomină microporii, creșterea catenei de hidrocarbură a moleculelor tensioactive conduce la micșorarea adsorbției. Are loc inversarea regulii Traube-Duclaux. Adsorbția de asemenea se micșorează o dată cu mărirea catenei de hidrocarbură a moleculelor adsorbatului atunci când procesul de

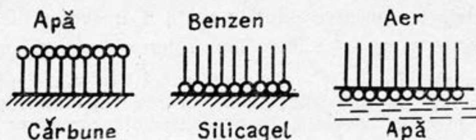


Fig. IV.16. Orientarea moleculelor difile la granița de separație în soluții

adsorbție are loc într-un solvent nepolar pe suprafața unui adsorbant polar. Această legitate se observă la adsorbția moleculelor tensioactive pe suprafața silicagelului din soluții de benzen. Fenomenul se explică prin mărirea solubilității substanțelor tensioactive în solvenții nepolari, pe măsură ce se lungește catena de hidrocarbură, ceea ce duce la micșorarea adsorbției.

Ecuația izotermei de adsorbție Gibbs este valabilă și pentru suprafețele de separație solide. Luând în considerație faptul că în cazul dat variația tensiunii superficiale a interfeței solid—lichid nu poate fi măsurată practic, se recurge la rezolvarea problemei inverse: determinarea variației tensiunii superficiale la concentrații mici de adsorbat, pornind de la izoterma de adsorbție:

$$\Delta\sigma = -RT\int_{C_1}^{C_2}\Gamma\frac{dC}{C} = -RT\int_{C_1}^{C_2}\Gamma d\ln C \qquad (IV.86)$$

și utilizând integrarea grafică a izotermei de adsorbție $\Gamma = f(\ln C)$.

Cantitatea de substanță adsorbită pe suprafața unui gram de adsorbant din soluția cu volumul V(l), cu concentrația inițială C_0, mol/l, și de echilibru C, mol/l, se calculează după relația:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C)V}{m}\ (\text{mol/g}) \qquad (IV.87)$$

unde m este masa adsorbantului, g. Astfel de determinări sunt posibile numai în cazul variațiilor simțitoare ale concentrațiilor inițiale C_0, ceea ce, practic, se obține prin fărâmițarea adsorbantului într-o pulbere fină, fapt ce duce la mărirea considerabilă a suprafeței de adsorbție.

Stabilirea echilibrului de adsorbție în soluții este determinată de viteza de difuzie a moleculelor de adsorbat și se intensifică prin agitarea soluției. Aspectul izotermei experimentale în cazul adsorbției monomoleculare din soluții este reprezentat în figura IV.12.

Pentru concentrații de echilibru medii în cazul adsorbanților poroși, datele experimentale sunt redate satisfăcător de ecuația empirică a izotermei de adsorbție dată de Freundlich, care are forma parabolică:

$$\frac{x}{m} = KC^{1/n}, \qquad (IV.88)$$

unde x — cantitatea de substanță adsorbită de un gram de adsorbant la temperatura dată; C — concentrația de echilibru a adsorbatului în soluție; K și $1/n$ — constante empirice specifice perechii adsorbant—adsorbat, care în cazul adsorbției din soluții variază între limitele 0,1—0,5. Constanta empirică K reprezintă mărimea adsorbției pentru valoarea unitară a concentrației de echilibru a adsorbatului, iar valoarea subunitară a exponentului fracționar $1/n$ exprimă abaterea izotermei de la o dreaptă.

Ecuația lui Freundlich nu descrie porțiunea inițială practic liniară a izotermei experimentale la concentrații mici (când $1/n$ ar fi egal cu unitatea), precum și palierul orizontal al izotermei la concentrații mari, când curba se apropie asimptotic de mărimea adsorbției la saturarea totală (iar exponentul $1/n$ ar tinde spre 0). Liniarizarea ecuației lui Freundlich prin logaritmare:

$$\lg x = \frac{1}{n} \lg C + \lg K \qquad \text{(IV.89)}$$

și reprezentarea grafică a dependenței $\lg x = f(\lg C)$ permite determinarea valorilor coeficienților empirici ($\frac{1}{n}$ fiind egal cu tangenta unghiului de înclinare a dreptei, și $\lg K$ cu segmentul tăiat de dreaptă pe axa ordonatelor).

Curbele experimentale sunt redate mai adecvat de izoterma stratului monomolecular de adsorbție a lui Langmuir (vezi (IV.65))

$$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{kC}{kC+1}.$$

Izoterma lui Langmuir descrie datele experimentale în domeniul concentrațiilor mici, medii și relativ mari și se suprapune cu izoterma lui Freundlich numai în domeniul concentrațiilor medii. Ea a fost dedusă pentru granița de separație adsorbant solid—gaz, având în bază următoarele ipoteze:

1. Fixarea moleculelor adsorbatului are loc numai pe «centre active» care posedă valențe reziduale.
2. Moleculele adsorbite sunt independente între ele.
3. Saturația fiecărui punct al suprafeței are loc prin adsorbția unei singure molecule.
4. Echilibrul de adsorbție se caracterizează prin egalarea vitezelor de adsorbție și desorbție.

Ecuația lui Langmuir poate descrie numai acele izoterme experimentale care se apropie asimptotic de valoarea maximă de saturație a adsorbției.

Conform teoriei adsorbției polimoleculare BET (Brunauer, Emmett și Teller), elaborată, de asemenea, pentru adsorbția gazelor pe suprafețe solide, stratul de adsorbție se consideră polimolecular și fiecare strat nou molecular de adsorbție începe să se formeze înainte ca stratul anterior să fie complet ocupat. Pentru adsorbția din soluții se folosește următoarea relație de tip BET:

$$\frac{C}{a(C_0-C)}=\frac{1}{a_\alpha \kappa}+\frac{(\kappa-1)C/C_0}{a_\alpha} \qquad (IV.90)$$

unde: C — concentrația de echilibru a substanței dizolvate; C_0 — concentrația soluției saturate; a — cantitatea de adsorbat raportată la un gram de adsorbant; a_α — cantitatea de adsorbat care se află în stratul monomolecular compact de adsorbție la fel raportată la un gram de adsorbant ($a_\alpha = s_e/W$, unde: s_e — suprafața specifică a adsorbantului; W — suprafața ocupată de un mol de adsorbat în stratul monomolecular compact de adsorbție); κ — constantă.

Izoterma stratului polimolecular de adsorbție BET bazată, ca și izoterma lui Langmuir, pe modelul adsorbției localizate, fără interacțiune între moleculele adsorbite, descrie mai bine decât izoterma lui Langmuir datele experimentale în domeniul presiunilor (concentrațiilor) relativ mici și medii.

Utilizarea ecuației lui Langmuir la studiul adsorbției din soluții (figura IV.13) permite evaluarea suprafeței specifice a adsorbantului:

$$s_e=\Gamma_{max} N_A q \qquad (IV.91)$$

unde suprafața q ocupată de o moleculă de adsorbat se determină experimental (vezi (IV.67), (IV.85)), prin calcul sau se ia din tabele. Mărimea q poate fi calculată conform formulei propuse de Emmett și Brunauer:

$$q=f_a(M/\rho N_A)^{2/3} \qquad (IV.92)$$

unde: M — masa molară; ρ — densitatea substanței lichide sau solide; f_a — un coeficient de împachetare egal în majoritatea cazurilor cu unitatea.

Reprezentarea grafică a dependenței liniare $\frac{C}{a(C_0-C)}=f(C/C_0)$ conform ecuației tip BET, permite calcularea mărimii a_α. Cunoscând a_α și suprafața ocupată de molecula adsorbatului pe suprafața adsorbantului, putem calcula suprafața specifică a adsorbantului s_e, m^2/g:

$$s_e=a_\alpha \cdot 10^{-3} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot q \cdot 10^{-20} \qquad (IV.93)$$

Menționăm că în toate raționamentele de mai sus s-a neglijat posibilitatea adsorbției solventului pe suprafața adsorbatului solid. Experiența însă arată că izotermele de adsorbție obținute pe adsorbanți perfect uscați (figura IV.17, curba *2*) și saturați cu solvent (figura IV.17, curba *1*) diferă. Existența căldurii pozitive de umectare care apare întotdeauna la contactarea unui corp solid cu un lichid demonstrează prezența interacțiunii solventului cu suprafața adsorbantă, ca urmare izotermele experimentale, de regulă, sunt izoterme aparente.

Menținerea moleculelor de solvent în stratul de adsorbție micșorează precizia determinării mărimilor Γ_{max}, δ, s_e, mai eficiente fi-

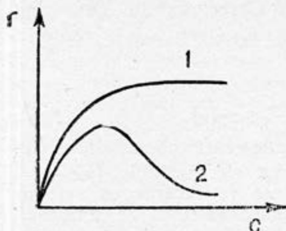
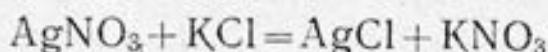


Fig. IV.17. Izoterma adsorbţiei reale (*1*) şi aparente (*2*)

ind metodele de studiu al adsorbţiei la graniţa de separaţie solid—gaz.

IV.3.6. Adsorbţia electroliţilor. Schimbul ionic

Adsorbţia electroliţilor tari se manifestă, de regulă, pe suprafeţe polare, având un caracter selectiv. In soluţiile electroliţilor tari pentru ocuparea suprafeţei adsorbantului concurează, cel puţin, 3 componenţi: solventul şi două feluri de ioni, dacă nu vor fi luaţi în consideraţie ionii H^+ şi OH^- prezenţi întotdeauna în soluţiile apoase. Adsorbantul polar cu reţea ionică manifestă preferinţă faţă de cationi sau anioni. Conform regulii Paneth-Fayans, pe suprafaţa precipitatelor se adsorb ioni comuni sau izocori cu cei din reţeaua precipitatului, sau ioni care formează compuşi mai greu solubili decât precipitatul primar. Astfel, la obţinerea microcristalelor de clorură de argint conform ecuaţiei reacţiei:



$$AgNO_3 + KCl = AgCl + KNO_3$$

vom obţine o suprafaţă izoelectrică, dacă sărurile $AgNO_3$ şi KCl sunt luate în cantităţi strict echivalente. Activităţile ionilor Ag^+ şi Cl^-, fiind exprimate prin relaţia produsului de solubilitate P_s, vor fi egale între ele: $a_{Ag+} = a_{Cl-} = \sqrt{P_s}$; potenţialele chimice ale ionilor în fazele lichidă şi solidă la echilibru de asemenea vor fi egale:

$$\mu_{Ag+(l)} = \mu_{Ag+(s)}; \ \mu_{Cl-(l)} = \mu_{Cl-(s)}$$

In exces de $AgNO_3$:

$$\mu_{Ag+(l)} = \mu^0_{Ag+} + RT \ln a_{Ag+} > \mu_{Ag+(s)}$$

şi ionii de Ag^+ se vor adsorbi pe suprafaţa precipitatului până când se va stabili echilibrul electrochimic ($\mu_{Ag^+(l)} = \mu_{Ag^+(s)}$), conferindu-i suprafeţei sarcină pozitivă.

In mod analogic în exces de KCl

$$(\mu_{Cl^-(l)} = \mu^0_{Cl^-} + RT \ln a_{Cl^-} > \mu_{Cl^-(s)})$$

adsorbţia Cl^- va avea loc în direcţia micşorării potenţialului chimic $\mu_{Cl^-(l)}$ până la atingerea echilibrului electrochimic ($\mu_{Cl^-(l)} = \mu_{Cl^-(s)}$), deci suprafaţa precipitatului se va încărca cu sarcină negativă. In consecinţă pe suprafaţa adsorbantului se formează compuşi chimici superficiali şi fenomenul este privit ca adsorbţie chimică. Ionii fixaţi pe suprafaţa fazei solide (Ag^+ sau Cl^-) se numesc ioni determinanţi de potenţial. Suprafaţa încărcată electric va atrage cu forţe electrostatice ioni cu sarcină contrară, numiţi contraioni, dând naştere stratului dublu electric (SDE). Suprafaţa încărcată electric pozitiv va atrage contraioni de NO_3^-, iar cea negativă contraioni de K^+ (figura IV.18).

Formarea SDE poate fi explicată şi prin mecanismul disociativ. Spre exemplu, pentru o valoare foarte mică a $a_{Ag^+(l)}$ se va respecta inegalitatea $\mu_{Ag^+(s)} > \mu_{Ag^+(l)}$, ceea ce va conduce la desorbţia ionilor Ag^+ de pe suprafaţa solidă şi încărcarea ei cu sarcină negativă.

Ionii determinanţi de potenţial care aparţin fazei solide sunt relativ imobili, pe când contraionii stratului dublu electric din faza lichidă atraşi prin forţe electrostatice au o mobilitate mărită şi manifestă proprietatea de a se schimba în cantităţi echivalente cu alţi ioni din soluţie. Schimbul de ioni este un proces stoechiometric, adsorbanţii purtând denumirea de schimbători de ioni sau ioniţi.

Schimbătorii de ioni pot fi clasificaţi în substanţe naturale, cum sunt zeoliţii (silicaţi hidrataţi de aluminiu, metale alcaline şi alcalino-pământoase cu structură macromoleculară afânată), şi sintetice, cum sunt schimbătorii de ioni minerali permutiţii (silicaţi dubli de aluminiu şi sodiu hidrataţi) sau organici (răşini de policondensare sau polimerizare). Schimbătorii de ioni au un caracter de polielectrolit, matricea lor fiind o reţea tridimensională. Schimbătorii de cationi posedă grupări $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$ şi se

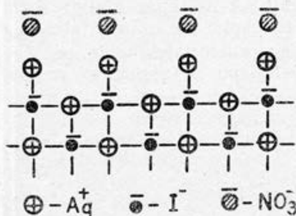
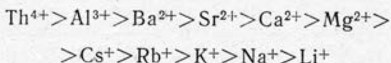


Fig. IV.18. Formarea stratului dublu electric pe suprafaţa de AgI cristalizat în exces de $AgNO_3$

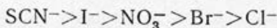
numesc cationiţi, iar schimbătorii de anioni posedă grupări $—NH_2$, $=NH$ şi se numesc anioniţi.

Reacţiile de schimb fac parte din categoria celor topochimice şi se produc în locuri anumite ale suprafeţei adsorbantului, schimbul de ioni fiind determinat de complexul adsorbtiv care include totalitatea grupărilor active ale matricei ionitului. Fiind un proces complex, schimbul ionic depinde de numărul şi natura grupelor active, fenomenul de complexare, concentraţia electrolitului, pH-ul soluţiei, sarcina ionilor şi gradul lor de hidratare. Cu cât e mai mare valenţa ionului, cu atât mai puternică este atragerea lui de către suprafaţa cu sarcină opusă a adsorbantului. Capacitatea de adsorbţie descreşte o dată cu gradul de hidratare a ionilor. Aranjarea ionilor în ordinea capacităţii de adsorbţie duce la formarea şirurilor liotropice de adsorbţie pentru cationi:



$$Th^{4+} > Al^{3+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} >$$
$$> Cs^{+} > Rb^{+} > K^{+} > Na^{+} > Li^{+}$$

şi pentru anioni:



$$SCN^{-} > I^{-} > NO_3^{-} > Br^{-} > Cl^{-}$$

S-a observat în unele cazuri inversarea şirurilor liotropice ale ionilor cu aceeaşi sarcină, determinată de deshidratarea lor în procesul de schimb.

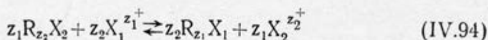
Ionul H^+ nu are o poziţie fixă în şirul liotropic. Aceasta se explică prin faptul că complexul adsorbtiv al ioniţilor ia naştere la disocierea grupelor acide de diferită tărie.

În cazul grupărilor active fenolice, carboxilice şi a acizilor polisilicici ionul H^+ este strâns legat de restul acid şi schimbul de ioni poate avea loc numai începând de la un pH slab bazic. Sărurile acestor acizi disociază uşor şi ca urmare ionii H^+ dezlocuiesc uşor aceşti cationi din soluţii neutre. Grupele sulfonice — SO_3H, caracterizate printr-o disociere uşoară a ionului H^+, pot fi folosite ca cationiţi începând de la $pH=2$.

Schimbul ionic are o mare importanţă în studiul solurilor (pământurilor). Caracterizându-se printr-un schimb cationic, complexul adsorbtiv al solului (alumosilicaţii naturali insolubili şi compuşii organominerali) fixează îngrăşămintele de amoniu şi potasiu. Fertilitatea solului depinde de proprietăţile lui coloidale, care la rândul lor depind de conţinutul ionic al solului.

Conform teoriei lui Nernst, numită «teoria filmului», la graniţa de fază solid—lichid apare un strat (lichid) imobil de adeziune de grosimea $\delta(10^{-4}—10^{-5}\ m)$, prin care difuzia este un proces încetinit. Viteza procesului de schimb va fi determinată nu numai de difuzia prin stratul lui Nernst, ci şi în interiorul granulei ionitului, deci echilibrul se va stabili în timp.

Vom exprima echilibrul de schimb ionic în formă generală prin următoarea ecuaţie:



$$z_1R_{z_2}X_2+z_2X_1^{z_1^+}\rightleftarrows z_2R_{z_1}X_1+z_1X_2^{z_2^+} \qquad \text{(IV.94)}$$

Prin aplicarea formei termodinamice a l. a. m. la echilibrul de schimb ionic, Nikolski a obţinut următoarea ecuaţie a izotermei de schimb:

$$\frac{(a_{X_1})_R^{1/z_1}}{(a_{X_2})_R^{1/z_2}}=K\,\frac{(a_{X_1})_l^{1/z_1}}{(a_{X_2})_l^{1/z_2}} \qquad \text{(IV.95)}$$

unde: a_i — activităţile corespunzătoare ale ionilor X_1 şi X_2 în răşină (R) şi în soluţie (l); z — sarcina ionilor respectivi de acelaşi semn; K — constanta termodinamică de echilibru.

Introducând coeficienţii de activitate, vom avea:

$$\frac{(\gamma_{X_1})_R^{1/z_1}}{(\gamma_{X_2})_R^{1/z_2}}\cdot\frac{q_{X_1}^{1/z_1}}{q_{X_2}^{1/z_2}}=K\,\frac{(\gamma_{X_1})_l^{1/z_1}}{(\gamma_{X_2})_l^{1/z_2}}\,\frac{C_{X_1}^{1/z_1}}{C_{X_2}^{1/z_2}} \qquad \text{(IV.96)}$$

unde: q_{X_1} şi q_{X_2} — cantităţile ionilor adsorbiţi; C_{X_1} şi C_{X_2} — concentraţiile corespunzătoare ale ionilor în soluţie la echilibru.

Aplicarea l. a. m. necesită cunoaşterea activităţilor ionilor în soluţie şi răşină. Activităţile ionilor în răşină sunt necunoscute. De aceea Nikolski presupune că raportul coeficienţilor de activitate a ionilor în răşină e constant la tăria ionică constantă şi ecuaţia de mai sus ia forma:

$$\frac{q_{X_1}^{1/z_1}}{q_{X_2}^{1/z_2}}=K'\,\frac{(a_{X_1})_l^{1/z_1}}{(a_{X_2})_l^{1/z_1}} \qquad \text{(IV.97)}$$

unde K' este constanta de schimb ionic. Tăria ionică a soluţiei nu se modifică esenţial ca rezultat al schimbului de ioni, de aceea la tăria ionică constantă sau în soluţii diluate în locul activităţilor ionilor în soluţii se folosesc concentraţiile ionilor la echilibru.

Fiind determinată de raportul cantităţilor de ioni adsorbiţi, constanta de schimb ionic are semnificaţia unui factor de separaţie cu ajutorul căruia se pot determina eficacitatea ionitului şi posibilitatea separărilor cromatografice prin utilizarea schimbătorilor de ioni.

Pentru caracterizarea eficacităţii ioniţilor se mai utilizează capacitatea totală de schimb, care reprezintă cantitatea maximă de ioni exprimată în moli de echivalenţi sau milimoli de echivalenţi de ioni adsorbiţi respectiv de un kg sau un g de schimbător de ioni. Se mai foloseşte şi capacitatea volumetrică exprimată în milimoli de echivalenţi adsorbiţi de un centimetru cub de ionit îmbibat cu apă.

Capacitatea totală de schimb depinde de conţinutul ionic al soluţiei şi de pH-ul ei (la ioniţi puternic acizi sau bazici capacitatea de schimb nu depinde de pH-ul soluţiei). De aceea este raţional de

a introduce noțiunea de capacitate de schimb relativă (efectivă) determinată pentru soluția cu compoziția, concentrația și pH-ul constante și bine determinate.

In cazul procesului reversibil de schimb ionic, tratarea cationiților cu acizi tari și anioniților cu baze alcaline va conduce la inversarea procesului și regenerarea ionitului. Când ionitul își pierde capacitatea de schimb, el poate fi ușor regenerat și la tratarea lui cu o soluție concentrată de NaCl.

Adsorbția cu schimb de ioni se folosește pe larg în diferite procese tehnologice: în vopsitorie, la epurarea apelor industriale și reziduale, la purificarea vinurilor și sucurilor, la purificarea și concentrarea substanțelor.

Lucrarea 4

Adsorbția substanțelor tensioactive din soluții la interfața lichid—gaz

Scopul lucrării: construirea izotermei tensiunii superficiale a soluțiilor substanțelor tensioactive la interfața soluție—gaz; determinarea grosimii stratului monomolecular de adsorbție și a suprafeței care revine unei molecule în stratul compact de adsorbție.

Utilajul, materialele și reactivii: instalație pentru măsurarea tensiunii superficiale, balonașe de sticlă, pipete, lichidul cercetat și cel etalon (apa).

Modul de lucru și interpretarea datelor

Din soluția inițială de alcool butilic (propilic sau altă substanță tensioactivă recomandată de profesor), cu concentrația de 0,5 mol/l, prin diluare, se obțin soluții cu concentrațiile 0,25; 0,1; 0,05; 0,020; 0,01; 0,005 mol/l. Utilizând metoda presiunii maxime a bulelor de gaz (sau altă metodă) pentru fiecare soluție cu formula (IV.39) se evaluează tensiunea superficială la limita de separație soluție—gaz.

Valorile σ pentru diferite concentrații ale substanței tensioactive se notează pe grafic și la unirea punctelor se obține izoterma tensiunii superficiale $\sigma=f(C)$.

Construirea izotermei de adsorbție se face după propunerea profesorului prin una din următoarele 2 metode expuse mai sus, utilizând: 1) ecuația izotermei lui Gibbs; 2) ecuația lui Șișkovski.

1. In punctele de curbură maximă a izotermei tensiunii superficiale se duc tangente și cu ecuația (IV.63) se evaluează valoarea adsorbției. Pentru acele porțiuni ale izotermei tensiunii superficiale

unde trasarea tangentelor este dificilă, adsorbţia se evaluează cu ecuaţia (IV.64). Cunoaşterea valorilor adsorbţiei Γ pentru soluţii cu diferite concentraţii a substanţei tensioactive permite trasarea izotermei de adsorbţie $\Gamma=f(C)$. Utilizând liniarizarea ecuaţiei lui Langmuir, (figura IV.13), se determină în mod grafic constantele Γ_{max} şi k ale ecuaţiei lui Langmuir şi cu formulele (IV.67) şi (IV.68), se evaluează respectiv suprafaţa ocupată de o moleculă q şi grosimea stratului monomolecular de adsorbţie δ. Rezultatele se introduc în următorul tabel:

Concentraţia soluţiilor C, mol/l	z, J/m^2	Γ, mol/m^2	C/Γ	Γ_{max}, mol/m^2	$q\cdot10^{20}$, m^2	$\delta\cdot10^{10}$, m

2. Pentru soluţiile cu concentraţii relativ medii şi mari ale substanţei tensioactive se trasează graficul $\sigma=f(\ln C)$. Existenţa unei dependenţe liniare între σ şi $\ln C$ permite utilizarea ecuaţiei lui Şişkovski pentru construirea izotermei de adsorbţie şi determinarea parametrilor stratului de adsorbţie. Cu acest scop din graficul $\sigma=f(\ln C)$ se determină constantele ecuaţiei lui Langmuir $\Gamma_{max}=\frac{\sigma_0 B}{RT}$ şi $k=1/A$ (figura IV.14) şi, utilizând formulele (IV.67) şi (IV.68), se evaluează respectiv mărimile q şi δ. Apoi pentru concentraţiile relativ mici ale substanţei tensioactive se calculează cu formula lui Şişkovski valorile tensiunilor superficiale σ. Dacă aceste valori sunt egale cu valorile experimentale ale tensiunilor superficiale, ecuaţia lui Şişkovski este aplicabilă şi în domeniul concentraţiilor mici, şi deci înlocuind în ecuaţia lui Langmuir (IV.65) mărimea constantelor Γ_{max} şi k determinate din graficul $\sigma=f(\ln C)$, calculăm adsorbţia Γ pentru soluţiile cercetate şi construim izoterma de adsorbţie. Datele experimentale şi calculate se introduc în următorul tabel:

Concentraţia soluţiilor C, mol/l	σ, J/m^2	$\ln C$	Γ_{max}, mol/m^2	k	Γ, mol/m^2	$q\cdot10^{20}$, m^2	$\delta\cdot10^{10}$, m

Utilizând izoterma tensiunii superficiale, putem construi izoterma de stare a stratului monomolecular de adsorbţie (după propunerea profesorului). Pentru aceasta prin una din metodele descrise mai sus construim izoterma de adsorbţie şi cu formula (IV.82), calculăm suprafaţa ce revine unui mol de adsorbat în stratul de adsorbţie. Din izoterma tensiunii superficiale determinăm presiunea gazului bidimensional $\pi=\sigma_0-\sigma$ pentru acele concentraţii pentru care au fost calculate mărimile Γ şi $s=\frac{1}{\Gamma}$. Din datele obţinute construim izoterma stratului monomolecular de adsorbţie. Datele le introducem în următorul tabel:

Concentrația, soluțiilor C, mol/l	σ, J/m²	Γ, mol/m²	π, N/m	s, m²

Lucrarea 5

Studiul capacității de adsorbție (activității superficiale) a substanțelor tensioactive care aparțin unei serii omoloage

Scopul lucrării: construirea izotermelor tensiunii superficiale și de adsorbție pentru soluțiile apoase ale alcoolilor alifatici; determinarea raportului activităților superficiale pentru termenii consecutivi din seria omoloagă, determinarea suprafeței care revine unei molecule de adsorbat în stratul de adsorbție saturat și a grosimii stratului de adsorbție.

Utilajul, materialele și reactivii: instalație pentru măsurarea tensiunii superficiale, biurete, balonașe cu capacitatea de 50 ml, soluții apoase ale alcoolilor propilic, butilic, pentilic.

Modul de lucru și interpretarea datelor

Utilizând una din metodele indicate de profesor, se determină tensiunea superficială a soluțiilor alcoolilor alifatici cu concentrațiile 0,2; 0,15; 0,1; 0,05; 0,025 mol/l obținute prin diluarea cu apă a soluțiilor inițiale. Pentru fiecare alcool alifatic se construiește izoterma de adsorbție și se determină valoarea adsorbției maxime Γ_{max} (vezi lucrarea IV.4). Trasând tangente la curbele izotermelor tensiunii superficiale în punctele cu concentrația nulă a substanțelor tensioactive și $\sigma=\sigma_0$, se determină activitatea superficială:

$$G=-\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C\to 0}, \quad (G_n, \ G_{n+1}, \ G_{n+2})$$

și raportul activităților superficiale pentru termenii succesivi ai seriei omoloage. Egalitatea

$$\frac{G_{n+2}}{G_{n+1}}=\frac{G_{n+1}}{G_n}$$

denotă valabilitatea regulii Traube-Duclaux. Cu formulele (IV.67) și (IV.68) se evaluează suprafața care revine unei molecule de adsorbat în stratul de adsorbție saturat și, respectiv, grosimea stra-

tului de adsorbție δ. Valorile obținute se compară cu cele tabelate (valoarea grosimii stratului de adsorbție saturat crește cu (1,3—1,5)·10^{-10} *m* la mărirea catenei de hidrocarbură cu o grupă —CH_2—, iar suprafața moleculară a alcoolilor alifatici monobazici în stratul compact de adsorbție nu depinde de numărul atomilor de carbon din catena hidrocarburii, fiind o mărime caracteristică pentru grupa hidrofilă a substanței tensioactive).

Datele se introduc în tabel.

Concentrația soluțiilor de alcool, mol/l	σ_{lg}, J/m²	$G = -\left(\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C\to 0}$	Γ, mol/m²	Γ_{max}, mol/m²	$q\cdot 10^{20}$, m²	$\delta\cdot 10^{10}$, m

Lucrarea 6

Adsorbția substanțelor tensioactive din soluții pe suprafața unui adsorbant solid. Determinarea suprafeței specifice a adsorbantului

Scopul lucrării: trasarea izotermei de adsorbție a substanței tensioactive din soluția apoasă pe suprafața cărbunelui activ și determinarea adsorbției maxime; evaluarea suprafeței specifice a adsorbantului.

Utilajul, materialele și reactivii: instalație pentru măsurarea tensiunii superficiale, balanță tehnico-analitică cu greutăți, 12 balonașe cu capacitatea de 50 ml, 6 pâlnii, biurete și pipete, cărbune activ, hârtie de filtru.

Modul de lucru și interpretarea datelor

Prin metoda presiunii maxime a bulelor de gaz (sau prin metoda ascensiunii capilare) se determină tensiunea superficială a unei serii de soluții de alcool butilic în apă cu concentrațiile 0,5; 0,25; 0,1; 0,05; 0,02; 0,01 mol/l. Se trasează izoterma tensiunii superficiale $\sigma = f(C_0)$ (vezi lucrarea IV.4).

În balonașe se toarnă câte 25 ml din soluțiile inițiale, unde se introduc câte 1 g de cărbune activ dispersat într-o pulbere fină. Soluțiile se agită periodic timp de 1—1,5 ore până la stabilirea echilibrului de adsorbție. După depunerea cărbunelui, soluțiile se filtrează și se află tensiunea superficială a soluțiilor prin aceeași metodă. Utilizând izoterma tensiunii superficiale $\sigma = f(C_0)$ ca grafic de calibrare, se determină concentrațiile de echilibru *C* ale alcoolului butilic (după adsorbția pe cărbunele activ) și se evaluează mărimea adsorbției alcoolului butilic pe cărbunele activ cu relația

(IV.87). Se trasează apoi izoterma de adsorbţie $\Gamma=f(C)$ şi din dependenţa grafică $\frac{C}{\Gamma}=f(C)$ (figura IV.13) se determină Γ_{max}, mol/g. Calculând numărul de molecule adsorbite la saturaţie pe un gram de cărbune activ $\Gamma_{max}N_A$ şi utilizând suprafaţa q ocupată de o moleculă de alcool butilic, evaluată în lucrarea 4, determinăm suprafaţa specifică a adsorbantului s_e:

$$s_e=\Gamma_{max}N_A q\,(m^2/g)$$

Datele se introduc în tabelul:

Până la adsorbţie			După adsorbţie				
C_0, mol/l	denivelarea maximă a lichidului h în tubul manometrului, mm	σ_{lg}, J/m²	denivelarea maximă a lichidului h în tubul manometrului, mm	σ_{lg}, J/m²	C, mol/l	Γ, mol/g	Γ_{max}, mol/g

Lucrarea 7

Adsorbţia acizilor organici din soluţii pe suprafaţa adsorbanţilor solizi

Scopul lucrării: construirea izotermei de adsorbţie, determinarea constantelor ecuaţiei empirice a lui Freundlich, compararea activităţii adsorbtive a diferiţilor acizi organici monobazici pe cărbunele activ.

Utilajul, materialele şi reactivii: balanţă tehnică cu greutăţi, scuturător, 12 balonaşe cu capacitatea de 100 ml, 6 pâlnii, biurete, pipete, soluţie de acid acetic, un alt acid organic recomandat de profesor, soluţie de NaOH, fenolftaleină, cărbune activ, hârtie de filtru.

Modul de lucru şi interpretarea datelor

Prin diluarea soluţiei de acid acetic cu concentraţia de 0,5 mol/l se obţin soluţii cu concentraţiile 0,4; 0,3; 0,2; 0,1; 0,05 mol/l conform tabelului:

Volumul apei, ml	0	20	40	60	80	90
Volumul soluţiei de acid acetic, ml	100	80	60	40	20	10
Concentraţia soluţiei C_0, mol/l						

In 6 balonaşe de sticlă se introduc câte 50 ml din fiecare soluţie şi câte 1 g de cărbune activ dispersat fin şi cântărit la o balanţă tehnică. Balonaşele se agită periodic 20 min, utilizând scuturătorul. Timpul necesar pentru stabilirea echilibrului se utilizează pentru determinarea concentraţiilor exacte C_0 ale soluţiilor iniţiale prin titrarea lor cu o soluţie de NaOH cu concentraţia de 0,1 mol/l, folosind drept indicator fenolftaleină. Apoi în 6 balonaşe uscate se filtrează soluţiile cu cărbune activ, iar filtratul (primele porţii se aruncă) se titrează cu aceeaşi soluţie da NaOH, luând din fiecare soluţie volume egale cu cele folosite la titrarea iniţială. Fiecare probă se titrează de 2—3 ori şi se determină valoarea medie a concentraţiilor iniţiale C_0 şi de echilibru C.

Adsorbţia x se determină cu formula:

$$x = \frac{(C_0 - C)V}{m\,1000} \qquad \text{(IV.87)}$$

unde V este volumul soluţiei de acid acetic, ml, în care s-a petrecut adsorbţia. Se trasează izoterma de adsorbţie $x = f(C)$. Pentru evaluarea constantelor K şi $1/n$ ale ecuaţiei lui Freundlich $x = KC^{1/n}$ se foloseşte reprezentarea grafică $\lg x = f(\lg C)$. Din panta dreptei obţinute şi ordonata la origine se pot calcula valorile K şi n (figura IV.19). Utilizând constantele K şi n, se deduce mărimea adsorbţiei x cu formula lui Freundlich, se trasează izoterma adsorbţiei şi se compară valorile adsorbţiei calculate şi determinate experimental. Aplicând ecuaţia lui Freundlich şi constantele empirice K şi n, se poate evalua x/m pentru orice valoare a argumentului C.

Ecuaţia lui Freundlich este valabilă în domeniul concentraţiilor medii. La concentraţii mici de adsorbat, $1/n \cong 1$ şi x creşte liniar o dată cu concentraţia adsorbatului. La concentraţii mari de adsorbat, $1/n \cong 0$ şi adsorbţia x va atinge o mărime maximă. Cu cât mai uşor (adică la concentraţii mai mici de adsorbat) se atinge limita de saturare, cu atât este mai mare activitatea adsorbtivă a adsorbatului şi deci este mai mică valoarea exponentului $1/n$. Intr-adevăr, activitatea superficială a acizilor organici creşte în seria omoloagă (regula lui Traube-Duclaux), iar exponentul $1/n$ determinat experimental pentru seria acid acetic—acid valerianic scade de

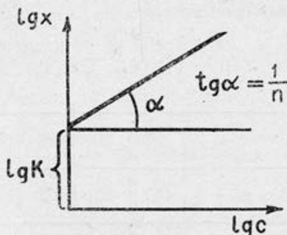


Fig. IV.19. Determinarea constantelor empirice ale ecuaţiei lui Freudlich

la 0,5 până la 0,23. Evident constanta K va creşte în seria omoloagă.

Se recomandă studiul paralel al adsorbţiei unui alt acid organic monobazic (după alegerea profesorului), utilizând acelaşi mod de lucru şi de interpretare a datelor experimentale pentru documentarea valabilităţii ecuaţiei empirice a lui Freundlich în aprecierea activităţii adsorbtive şi, prin urmare, a eficacităţii procesului de adsorbţie.

Datele se introduc în următorul tabel:

Până la adsorbţie		După adsorbţie				
V_{NaOH}, ml	$C_{0\,CH_3COOH}$, mol/l	V_{NaOH}, ml	C_{CH_3COOH}, mol/l	x, mol/g	lg x	lg C

Lucrarea 8

Adsorbţia coloranţilor din soluţii apoase pe suprafaţa cărbunilor activi

Scopul lucrării: studiul adsorbţiei albastrului de metilen ($C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$) pe suprafaţa cărbunilor activi prin metoda fotocolorimetrică, verificarea ecuaţiei empirice a lui Freundlich pentru studiul adsorbţiei coloranţilor din soluţii, determinarea constantelor empirice ale formulei lui Freundlich.

Utilajul, materialele şi reactivii: fotocolorimetru, scuturător, centrifugă, cântar analitic cu greutăţi, pipete, flacoane cu capacitatea de 150 ml, balon cotat cu capacitatea de 250 ml, albastru de metilen, cărbune activ.

Modul de lucru şi interpretarea datelor

Se cântăresc 0,1 g albastru de metilen la o balanţă analitică şi se dizolvă cu apă distilată într-un balon cotat cu capacitatea de 250 ml. În 5 balonaşe uscate şi numerotate se toarnă câte 100 ml apă distilată, apoi în primul balonaş se introduc 100 ml din soluţia iniţială, se amestecă bine şi se scot 100 ml soluţie care se introduc în balonaşul 2. Din balonaşul 2 se scot iarăşi 100 ml soluţie care se introduc în balonaşul 3. Astfel prin diluări succesive se prepară şi celelalte soluţii. În 6 balonaşe uscate se introduc câte 50 ml din soluţiile obţinute, inclusiv din soluţia iniţială, şi câte 0,1 g (sau 0,05 g) cărbune activ dispersat într-o pulbere fină. Soluţiile se agită cu un scuturător timp de 15 min şi se lasă 30 min pentru stabilirea echilibrului. După stabilirea echilibrului, separarea cărbunelui se face prin centrifugare timp de 2—3 min (sau prin

filtrare), apoi soluţiile limpezite (omogene) se trec atent cu pipeta în flacoane uscate. Concentraţiile iniţiale ale colorantului C_0 şi cele de echilibru C se determină prin metoda fotocolorimetrică. Conform formulei lui Lambert-Beer, densitatea optică D a soluţiei este proporţională cu concentraţia soluţiei C, mol/l, grosimea stratului, adsorbant l, cm, şi cu coeficientul molar de extincţie ε, $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon C l \qquad \text{(IV.98)}$$

unde: I_0 — intensitatea radiaţiilor incidente; I_t — intensitatea radiaţiilor transmise. Dacă soluţiile cercetate nu prezintă abateri de la formula (IV.98), atunci ea poate fi aplicată la determinarea concentraţiilor soluţiilor respective. *Cunoscând coeficientul molar de extincţie al albastrului de metilen (sau al altui colorant) şi poziţia maximului de adsorbţie prin măsurarea densităţii optice, se* determină concentraţiile iniţiale C_0 şi de echilibru C ale colorantului, utilizând ecuaţia (IV.98). Cu formula (IV.87) se evaluează mărimea adsorbţiei. Atunci când caracteristicile optice ale colorantului sunt necunoscute, în prealabil se fac măsurări colorimetrice pentru alegerea filtrului de lumină. In acest scop se măsoară densitatea optică a unei soluţii diluate de colorant, utilizând toate filtrele de lumină ale colorimetrului. Se alege acel filtru de lumină pentru care densitatea optică a soluţiei cercetate va fi maximă. Apoi se măsoară densităţile optice ale soluţiilor iniţiale cu concentraţii cunoscute C_0 şi se trasează graficul de calibrare $D = f(C_0)$ care trebuie să reprezinte o linie dreaptă. Concentraţiile de echilibru C ale colorantului se determină conform graficului de calibrare în baza valorilor densităţilor optice ale soluţiilor la echilibru (după adsorbţie). Cu formula (IV.87) se evaluează mărimea adsorbţiei $x = \Gamma$, iar cu raportul $\frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%$ se determină capacitatea de adsorbţie, adică ce parte exprimată în procente din cantitatea iniţială de colorant a fost adsorbită.

Rezultatele obţinute se reprezintă pe grafic, notând pe abscisă concentraţia colorantului la echilibru, iar pe ordonată cantitatea x de colorant adsorbit. Pentru a verifica valabilitatea ecuaţiei lui Freundlich, se trasează graficul dependenţei logaritmice $\lg x = f(\lg C)$) şi se determină valorile constantelor K şi n. Utilizând valorile constantelor empirice K şi n şi ecuaţia (IV.88), se va trasa izoterma de adsorbţie, care se va compara cu izoterma experimentală, în vederea stabilirii in ce măsură se verifică formula lui Freundlich.

Datele se introduc în tabel.

Până la adsorbţie		După adsorbţie					
C_0, mol/l	D	D'	C, mol/l	x, mol/g	$\lg x$	$\lg C$	$\frac{C_0 - C}{C_0} 100$, %

Lucrarea 9

Studiul adsorbției de schimb prin metoda potențiometrică

Scopul lucrării: trasarea curbei de titrare a ionitului și determinarea capacității de schimb la diferite valori ale pH-ului.

Utilajul, materialele și reactivii: pH-metru, un creuzet filtrant (sau o coloană de separare), biuretă, pipete, 10 balonașe de sticlă cu dopuri șlefuite, soluții tampon, soluție de NaCl (0,2 n), soluție de HCl (0,05 n), soluție de NaOH (0,1 n), soluție de HCl (0,1 n).

Examinarea curbelor de titrare a schimbătorilor de ioni permite determinarea categoriei la care aparține ionitul, numărul de grupări active și capacitatea de schimb a ionitului pentru diferite valori ale pH-ului. Curbele de titrare ale rășinilor sunt analoage curbelor de titrare ale acizilor și hidroxizilor solubili. În figura IV.20, care exprimă variația capacității de schimb cu pH-ul (pOH), curba I se referă la ioniții monofuncționali cu proprietăți puternic acide sau puternic bazice, curba II cu proprietățile slab acide sau slab bazice, curba III aparține ioniților bifuncționali cu proprietăți puternic și slab acide sau bazice, iar curba IV ioniților polifuncționali (alumosilicaților, solului), capacitatea de schimb a cărora crește o dată cu creșterea pH-ului (pOH).

Mărirea pH (pOH) duce la disocierea grupelor active acide (bazice), mărind și capacitatea de schimb a ioniților. Cationiții puternic acizi participă la schimbul ionic începând cu mediul acid și atingând mărimea maximă a capacității de schimb de asemenea în mediul acid, pe când la cationiții slab acizi capacitatea de schimb este mică și chiar nulă în mediu acid și crește în mediu al-

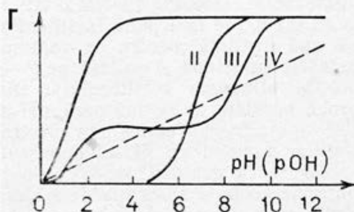


Fig. IV.20. Variația capacității de schimb a ioniților de diferită natură cu pH (pOH)

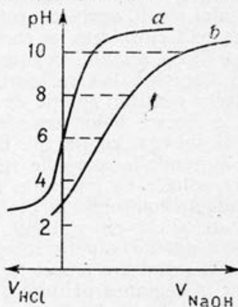


Fig. IV.21. Curbele de titrare a sării (*a*) și a ionitului în prezența sării (*b*)

calin în urma disocierii grupelor active acide. Raționamente analoage pot fi făcute și pentru anioniți.

Echilibrul de schimb ionic între faza solidă a ionitului și soluția cu o concentrație constantă de electrolit (sare) poate fi atins într-un timp aproape de 24 ore pentru ioniți puternic acizi sau bazici și aproximativ o săptămână pentru cei slab acizi sau slab bazici. Dacă vom titra așa un amestec la echilibru și vom compara curba de titrare a electrolitului (*a*) și a electrolitului în prezența ionitului (*b*) (figura IV.21), vom observa că curba de titrare a sării în prezența ionitului este deplasată spre dreapta față de curba de titrare a sării pure. Distanța dintre curbe luată pe axa abscisei la un pH constant exprimată în milimoli de echivalenți de NaOH (milimoli de echivalenți de cationi care au participat în procesul de schimb al unui gram de ionit) reprezintă capacitatea de schimb Γ a ionitului la pH-ul respectiv:

$$\Gamma = \frac{C(V_2 - V_1)}{1000\ m} \text{ (mmol/g)} \qquad \text{(IV.99)}$$

unde: V_2 — numărul de ml de NaOH care s-au consumat la titrare în prezența ionitului; V_1 — fără ionit; C — concentrația normală a soluției de NaOH, concentrația molară a echivalentului exprimată în mmol/l; m — masa ionitului.

Modul de lucru

In 10 balonașe de sticlă cu dopuri șlefuite (cu capacitatea de 200 ml) se introduc câte 1 g de ionit cu proprietăți acide în formă hidrogenică. Cântărirea se face cu precizie de 1 mg. Pentru trecerea ionitului în formă hidrogenică printr-un creuzet filtrant cu cationit se trece o soluție de HCl 0,05 n până când concentrația filtratului va fi egală cu concentrația soluției inițiale. Ionitul tratat cu acid clorhidric se spală cu apă distilată până la proba negativă (lipsa acidului în filtrat), după care se usucă.

In fiecare balon se toarnă câte 50 ml soluție de NaCl 0,2 n și diferite cantități soluție de NaOH 0,1 n (de la 1 până la 10 cm^3). Apoi în fiecare balon se adaugă apă distilată, pentru ca volumul total să fie egal cu 100 ml. Balonașele se astupă și se lasă pe 2—3 zile, agitându-le periodic (până la atingerea echilibrului). Din fiecare soluție se iau câte 3 probe paralele și se măsoară pH-ul în prezența ionitului. In prealabil se efectuează etalonarea electrodului de sticlă cu ajutorul soluțiilor tampon cu pH-ul cunoscut. In baza datelor experimentale se trasează graficul $pH = f(V_{NaOH})$. Dacă cationitul are proprietăți puternic acide și adsorbția de schimb are loc în regiunea pH-ului puternic acid, titrarea se face uneori cu o soluție de acid. Pentru a obține curba de titrare a soluției sării, la 50 ml soluție de NaCl⁻ 0,2 n, se adaugă (50 — V ml NaOH) ml H_2O și se măsoară pH-ul după fiecare porție de soluție de NaOH 0,1 n adăugată. Curbele de titrare a sării pure *a* și a sării în prezen-

ța cationitului *b*, se trasează pe același grafic (figura IV.21). După diferența valorilor volumului de NaOH care se referă la aceeași valoare a ordonatei se calculează capacitatea de schimb a ionitului conform ecuației (IV.99). Determinând diferențele V_2-V_1 peste fiecare 0,5 unități de pH și evaluând capacitatea de schimb, se va analiza variația capacității de schimb cu pH-ul.

Datele se expun în tabel:

Nr. balonașului	V_{NaCl}, ml	V_{H_2O}, ml	V_{NaOH}, ml	pH	pH-ul după adsorbție	pH+ 0,5 pH	V_2-V_1, ml	Γ, mmol/g

Lucrarea 10

Studiul echilibrului adsorbției de schimb

Scopul lucrării: determinarea constantei echilibrului de schimb ionic și a capacității totale de schimb a unui cationit.

Utilajul, materialele și reactivii: balanța tehnico-analitică, 5 g de cationit, 10 balonașe de sticlă cu capacitatea de 100 ml, biuretă, pipete, soluție de NaOH 0,02 n, soluție de KCl 0,1 n.

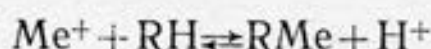
Modul de lucru și interpretarea datelor

In 10 flacoane se introduc câte 0,5 g de cationit și se adaugă volume diferite soluție de KCl 0,1 n, începând de la 50 ml până la 5 ml (micșorând consecutiv volumul soluției sării cu 5 ml) și apă distilată, astfel încât volumul total să fie egal cu 50 ml. Soluțiile se agită periodic timp de 24 ore, până la atingerea echilibrului. Concentrațiile inițiale ale soluțiilor obținute se determină cu formula:

$$C=\frac{C_{KCl}V_{KCl}}{V_{KCl}+V_{H_2O}}$$

După stabilirea echilibrului din fiecare balon se iau câte 10 ml soluție și se titrează cu soluție de NaOH 0,02 n.

In cazul ionilor monovalenți în soluție la echilibru are loc reacția:



$$Me^+ + RH \rightleftharpoons RMe + H^+$$

caracterizată prin constanta de echilibru

$$K=\frac{[RMe][H^+]}{[RH][Me^+]} \qquad (IV.100)$$

Notând prin b_m capacitatea de schimb a rășinii exprimată în milimoli de echivalenți la 0,5 g ionit; C_0 — cantitatea inițială a sării (milimoli de echivalenți); b — cantitatea de ioni care au participat la reacția de schimb (mmoli de echivalenți), vom obține

$$K=\frac{b^2}{(C_0-b)(b_m-b)} \qquad \text{(IV.101)}$$

sau

$$\frac{b_m-b}{b}=\frac{1}{K}\frac{b}{(C_0-b)}$$

Prin divizarea la b_m, obținem:

$$\frac{1}{b}=\frac{1}{b_m}+\frac{1}{K\,b_m}\frac{b}{C_0-b} \qquad \text{(IV.102)}$$

Cunoscând mărimea C_0 și cantitatea ionilor de hidrogen dezlocuit la echilibru b, determinată prin titrare, din dependența liniară $\frac{1}{b}=f\left(\frac{b}{C_0-b}\right)$, se calculează valoarea constantei de echilibru K și capacitatea de schimb b_m care se recalculează referitor la un gram de ionit (figura IV.22).

Datele se introduc în tabel

Nr. balonașului	V_{KCl}, ml	V_{H_2O}, ml	C_0, mmol	b, mmol	$1/b$, $mmol^{-1}$	(C_0-b) mmol	$\frac{b}{C_0-b}$	K

Valoarea constantei de echilibru se va evalua pentru fiecare concentrație cu formula (IV.101), utilizând mărimea grafică b_m, după care se va calcula media aritmetică K_m.

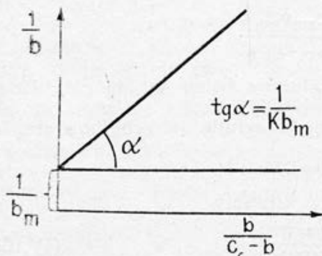


Fig. IV.22. Determinarea grafică a constantei de schimb ionic

Capitolul IV.4

OBȚINEREA ȘI PURIFICAREA SISTEMELOR COLOIDALE

Intrucât sistemele coloidale după gradul de dispersie ocupă o poziție intermediară între dispersiile grosiere și cele moleculare, ele pot fi obținute pe două căi: prin condensarea (agregarea) moleculelor și ionilor din soluție în particule coloidale și prin dispersarea (fărâmițarea) particulelor grosiere în particule mici de dimensiuni coloidale.

Condițiile necesare pentru obținerea unui sol liofob, independent de metoda de obținere, sunt: insolubilitatea sau solubilitatea mică a fazei disperse în mediu de dispersie și prezența stabilizatorului, pentru a împiedica agregarea particulelor mici în particule mari în procesul de dispersare și creșterea lor în procesul de condensare.

IV.4.1. Prepararea solilor liofobi prin condensare

Procesul de formare a unei faze condensate cristaline într-un mediu lichid sau lichide într-un mediu gazos decurge în două etape: 1) apariția germenilor (nucleelor) de cristalizare sau condensare, proces numit germinare și caracterizat cu viteza u_1, 2) creșterea germenilor, caracterizată prin viteza u_2. Apariția fazei noi poate fi privită ca un proces de condensare eterogenă, când urmele de praf sau alte impurități servesc drept germeni de condensare sau ca proces de condensare omogenă pe suprafața germenilor de condensare formați în urma fenomenelor de fluctuație.

Pentru ca nucleele formate în urma procesului de germinare să nu dispară (conform legii lui Thomson) și pentru a favoriza creșterea nucleelor, este necesară menținerea în sistem a unei stări metastabile de înaltă suprasaturare, caracterizată prin raportul de suprasaturare γ:

$$\gamma = \frac{p_{ss}}{p_s} \text{ și } \gamma = \frac{C_{ss}}{C_s} \qquad \text{(IV.103)}$$

unde: p_s — presiunea vaporilor saturați deasupra suprafeței plane a lichidului; p_{ss} — presiunea vaporilor suprasaturați; C_s — solubilitatea fazei solide (concentrația soluției saturate); C_{ss} — concentrația soluției suprasaturate.

Viteza de apariție a germenilor u_1 crește o dată cu creșterea gradului de suprasaturare.

Conform relației empirice a lui Weimarn:

$$u_1 = \text{const}\ \frac{C_{ss} - C_s}{C_s} \tag{IV.104}$$

şi creşte o dată cu mărirea concentraţiei de suprasaturare şi micşorarea solubilităţii. Considerând apariţia germenilor un fenomen de fluctuaţie, Volmer corelează viteza u_1 cu probabilitatea fluctuaţiilor de densitate *P:*

$$P = \text{const} \cdot e^{-\Delta G/RT} \tag{IV.105}$$

unde ΔG este variaţia entalpiei libere în procesul dat, şi exprimă viteza de germinare prin următoarea relaţie:

$$u_1 = k e^{-\Delta G/RT} \tag{IV.106}$$

unde k este o constantă.

Din punct de vedere termodinamic, apariţia fazei noi într-un sistem omogen va fi însoţită de o schimbare a entalpiei libere a sistemului. Formarea şi creşterea germenilor fazei noi este un proces spontan de trecere din starea metastabilă de suprasaturare în starea stabilă a fazei condensate, cu excepţia primei etape a apariţiei germenilor şi creşterii lor până la o rază critică, proces acompaniat de mărirea entalpiei libere în urma apariţiei suprafeţei noi. Variaţia energiei lui Gibbs la formarea unei picături cu raza r într-un proces izoterm reversibil de condensare se va exprima prin relaţia:

$$\Delta G = \frac{V}{V_m}(\mu_l - \mu_g) + \sigma_s = n(\mu_l - \mu_g) + E_s \tag{IV.107}$$

unde: V — volumul picăturii; V_m — volumul molar al lichidului; n — numărul de moli ai substanţei condensate; E_s — energia superficială. Pentru forma sferică a picăturii formula (IV.107) devine

$$\Delta G = \frac{4/3\pi r^3}{V_m}(\mu_l - \mu_g) + 4\pi r^2 \sigma \tag{IV.108}$$

Primul termen din membrul drept al ecuaţiei are o valoare negativă în condiţiile de suprasaturare, pe când termenul al doilea este întotdeauna pozitiv. De aici rezultă că funcţia $\Delta G = f(r)$ se caracterizează printr-un punct extremal pentru o rază critică r_{cr}. Ecuaţia care exprimă condiţiile punctului extremal va fi:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = \frac{4\pi r_{cr}^2}{V_m}(\mu_l - \mu_g) + 8\pi r_{cr}\sigma = 0 \tag{IV.109}$$

unde

$$\mu_g - \mu_l = \frac{2\sigma V_m}{r_{cr}} \tag{IV.110}$$

Exprimând potenţialele chimice prin presiunile de vapori respective, vom obţine ecuaţia lui Thomson:

$$\ln \frac{p_{ss}}{p_s} = \frac{V_m}{RT} \cdot \frac{2\sigma}{r_{cr}} \qquad \text{(IV.111)}$$

Rezultă că presiunea vaporilor suprasaturați deasupra germenului cu rază critică este egală cu presiunea vaporilor saturați deasupra suprafeței curbate a germenului cu raza critică $p_{ss}=p_{cr}=p_d$. Aspectul curbei $\Delta G=f(r)$ (figura IV.23) indică o valoare maximă pentru ΔG_{cr} $\left(\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial r^2} < 0\right)$.

Apariția germenilor cu rază mai mică decât cea critică din punct de vedere termodinamic nu este justificată, din care cauză procesul apariției și creșterii germenilor fazei noi până la $r=r_{cr}$ a fost numit de către Gibbs paradox termodinamic. Intrucât r_{cr} are valori între 1—100 nm, procesul de apariție și creștere al germenilor până la $r=r_{cr}$ nu poate fi explicat pornind din considerente termodinamice, realizându-se intr-un mediu omogen conform mecanismului fluctuațiilor. In punctul maxim al funcției $\Delta G=f(r)$ (figura IV.23) sistemul este nestabil și se caracterizează prin egalarea a două tendințe: de apariție și dispariție a germenilor cu $r=r_{cr}$. La o presiune de vapori mai mică decât p_{cr} apariția germenilor este însoțită de procesul spontan de evaporare (conform legii lui Thomson). La o presiune de vapori mai mare decât p_{cr} $(p_{ss}>p_d)$ are loc creșterea spontană a germenilor.

Variația maximă a energiei lui Gibbs în procesul de apariție a germenilor fazei noi cu $r=r_{cr}$ se va deduce din relațiile (IV.108) și (IV.110):

$$\Delta G_{cr} = \frac{4/3\pi r_{cr}^3}{V_m}\left(-\frac{2\sigma V_m}{r_{cr}}\right) + 4\pi r_{cr}^2 \sigma = \frac{1}{3} E_{s,\,cr} \qquad \text{(IV.112)}$$

Deci bariera energetică a procesului de apariție a fazei noi este determinată numai de 1/3 din energia superficială a germenilor cu $r=r_{cr}$, celelalte 2/3 fiind compensate de componenta $n(\mu_l$—

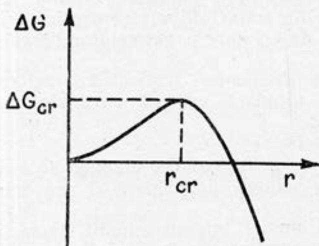


Fig. IV.23. Variația energiei lui Gibbs de formare a fazei noi cu raza particulelor

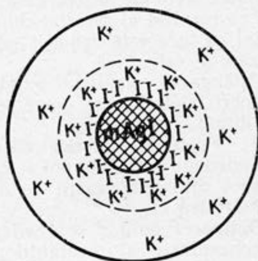


Fig. IV.24. Schema de structură a unei micele dintr-un sol de iodură de argint

$-\mu_g)<0$ a transformării de fază convenabilă din punct de vedere termodinamic în condiţiile de suprasaturare. Relaţia (IV.112) este valabilă atât pentru condensarea omogenă, cât şi pentru cea eterogenă. Conform teoriei lui Weimarn-Volmer, germenii de condensare apar la o valoare considerabilă a raportului de suprasaturare, cu atât mai mare, cu cât mai mică este raza germenului (legea lui Thomson). Apariţia fazei noi (conform datelor experimentale) la un raport de suprasaturare mai mic decât cel prevăzut de teoria lui Weimarn—Volmer este motivat prin faptul că, practic, impurităţile infime din sistem iniţiază germinarea. La obţinerea sistemelor coloidale atât în cazul condensării omogene, cât şi condensării eterogene ΔG_{cr} se micşorează sub influenţa tuturor factorilor care duc la micşorarea tensiunii superficiale (umectarea, adsorbţia moleculară şi ionică). Totodată valoarea pozitivă a entropiei de germinare contribuie, de asemenea, la micşorarea barierei energetice ΔG_{cr}.

Conform mecanismului de creştere a germenilor de cristalizare prin difuzie, viteza procesului se exprimă prin legea lui Fick:

$$u_2 = \frac{Ds}{\delta}(C_{ss} - C_s) \qquad \text{(IV.113)}$$

unde: D — coeficientul de difuzie; s — suprafaţa cristalului; δ — grosimea stratului de lichid prin care are loc difuzia ionilor sau moleculelor spre centrele de cristalizare.

Valorile vitezelor de apariţie u_1 şi de creştere u_2 a germenilor de cristalizare determină dimensiunile particulelor fazei noi. Atunci când $u_1 > u_2$, în sistem apare un număr mare de germeni care se caracterizează cu o creştere lentă şi ca rezultat se obţine un sistem coloidal. Când $u_1 < u_2$, în sistem apare un număr mic de germeni, care cresc cu o viteză mare şi dau naştere cristalelor mari ce sedimentează.

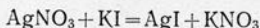
Atât u_1 cât şi u_2 sunt proporţionale cu «presiunea de condensare» $(C_{ss} - C_s)$. Prin urmare, posibilitatea apariţiei particulelor coloidale depinde de concentraţia soluţiilor. Obţinerea solilor liofobi ca rezultat al reacţiei chimice din soluţii diluate se explică prin faptul că în aceste condiţii viteza de creştere a germenilor de cristalizare u_2 este mică.

Adăugarea stabilizatorului, de asemenea, împiedică creşterea microcristalelor fazei disperse şi, totodată, conferă particulelor o stabilitate agregativă.

a) Procedee chimice de condensare

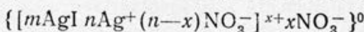
Sistemele coloidale pot fi obţinute prin procedee chimice de condensare utilizând reacţii de dublu schimb, de oxidare şi reducere, de hidroliză etc.

Obţinerea solilor se realizează numai într-un anumit domeniu de concentraţii al reactanţilor, la amestecarea lor într-o anumită ordine şi la respectarea condiţiilor indispensabile. Spre exemplu, hidrosolul de AgI se formează în urma reacţiei de dublu schimb:

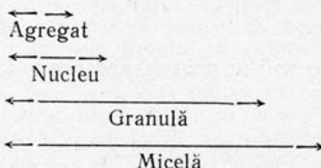


$$AgNO_3 + KI = AgI + KNO_3$$

numai în exces de $AgNO_3$ sau KI. Acest exces de electrolit servește drept stabilizator al particulelor de AgI, formând pe suprafața lor stratul dublu electric (vezi figura IV.18). In exces de $AgNO_3$, conform regulii Paneth-Fajans (vezi IV.3.6), pe suprafața agregatelor formate din molecule de AgI se absorb n ioni de Ag^+, numiți ioni determinați de potențial. Nucleul particulei coloidale format din agregat (m molecule de AgI) și n ioni determinanți de potențial $m\,AgI \cdot n\,Ag^+$ va adsorbi $(n-x)$ contraioni de NO_3^- într-un strat compact de adsorbție, formând particula coloidală învelită cu un strat dublu electric și încărcată cu sarcină pozitivă. Particula coloidală $[mAgI \cdot nAg^+(n-x)NO_3^-]^{x+}$ se mai numește granulă și poate fi privită ca un poliion. Sarcina electrică a granulei este compensată de contraionii de NO_3^- — din stratul difuz. Sistemul format din particula propriu-zisă și ionii din stratul difuz constituie o micelă. Schema unei micele este redată în figura IV.24, iar structura ei poate fi exprimată prin formula micelară astfel:



$$\{[mAgI\; nAg^+(n-x)NO_3^-]^{x+}xNO_3^-\}^0$$

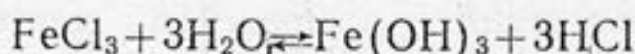


In surplusul de KI solul de AgI va avea particulele propriu-zise negative datorită ionilor determinanți de potențial care poartă sarcină negativă I^-. Schema micelei se va exprima prin următoarea formulă micelară:



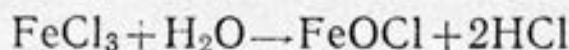
$$\{[mAgI\; nI^-(n-x)K^+]^{x-}xK^+\}^0.$$

Solii hidroxizilor unor metale se prepară prin reacții de hidroliză:



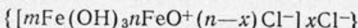
$$FeCl_3 + 3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3HCl$$

Prima treaptă a hidrolizei clorurii ferice se exprimă prin ecuația:



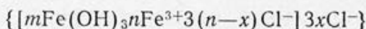
$$FeCl_3 + H_2O \rightarrow FeOCl + 2HCl$$

Drept stabilizator al solului de hidroxid feric, conform unor concepții, servește oxiclorura ferică, iar sarcina granulei se datorește ionizării superficiale a oxiclorurii ferice. Schema micelei în acest caz va fi următoarea:

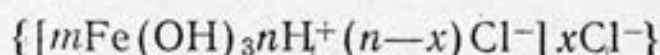


$$\{[mFe(OH)_3 nFeO^+(n-x)Cl^-]\,xCl^-\}$$

Conform altor concepții, solul hidroxidului feric poate fi stabilizat de ionii Fe^{3+} sau H^+:



$$\{[mFe(OH)_3nFe^{3+}3(n-x)Cl^-]\,3xCl^-\}$$



$$\{[mFe(OH)_3nH^+(n-x)Cl^-]\,xCl^-\}$$

Solii metalici se obţin prin reacţii de reducere a sărurilor metalelor respective. Solul de aur metalic se poate obţine prin reducerea soluţiei de clorură aurică cu formaldehidă, iar cel de argint prin reducerea soluţiei de nitrat de argint cu un amestec de tanin şi sodă.

Se remarcă faptul că solurile suficient de stabile se obţin în prezenţa unei cantităţi mici de electrolit sau a unui exces mic de reactivi utilizaţi, ţinând cont de faptul că electroliţii destabilizează soluţiile coloidale.

b) Procesele fizice de condensare

Obţinerea solilor prin condensare poate fi efectuată şi pe cale fizică. Astfel prin răcirea lentă sau evaporarea îndelungată a soluţiilor reale se obţin soluţii coloidale. O metodă de condensare fizică este metoda înlocuirii solventului care se reduce la picurarea în apă a unei soluţii al cărei mediu de dispersie este miscibil cu apa şi volatil, iar faza dispersă este insolubilă în apă.

IV.4.2. Obţinerea solilor prin dispersare

Dispersarea unei substanţe nu se produce spontan, ci este un proces provocat, care necesită consum de energie. Conform relaţiei Gibbs-Helmholtz (IV.11):

$$\sigma=\varepsilon+T\,\frac{d\sigma}{dT}$$

la creşterea suprafeţei cu 1 m² în condiţii de reversibilitate lucrul utilizat este egal cu tensiunea superficială a interfeţei nou-formate. Micşorarea tensiunii superficiale în prezenţa substanţelor tensioactive sau ca rezultat al umectării conduce la diminuarea rezistenţei mecanice a fazei condensate şi în consecinţă la facilitarea dispersării (lucrările lui Rehbinder). Dispersarea fizică poate fi realizată prin metode mecanice, electrice, folosirea ultrasunetului şi a altor agenţi fizici.

Dispersarea mecanică se realizează în mori coloidale de diferite tipuri, care permit atât dispersarea uscată, cât şi măcinarea umedă în prezenţa stabilizatorului. Adsorbţia stabilizatorului, care, de obicei, este o substanţă tensioactivă şi pătrunde în microfisurile suprafeţei substanţei solide, uşurează dispersarea, împiedicând, în acelaşi timp, agregarea pulberii coloidale prin formarea la suprafaţa particulelor a straturilor de adsorbţie.

Dispersarea electrică a solidelor este utilizată pentru obţinerea

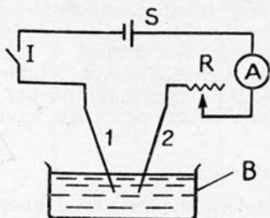


Fig. IV.25. Instalaţia de dispersare electrică după Breding

solilor metalelor din diferite grupe ale sistemului periodic. La introducerea în lichidul B care este mediu de dispersie a electrozilor metalici *1* şi *2*, confecţionaţi din acelaşi metal şi conectaţi prin reostatul *R*, ampermetrul *A* şi întrerupătorul *I* cu o sursă de curent continuu *S* de 80—100 V, prin atingerea uşoară a capetelor electrozilor introduse în lichid, se formează un arc electric (figura IV.25).

Formarea particulelor coloidale de metal se produce în urma vaporizării metalului la temperatura înaltă a arcului electric, după care prin condensarea vaporilor formaţi la temperatura mai coborâtă a lichidului dispersant. Rezultă că metoda arcului electric include atât procedeul de dispersare, cât şi de condensare.

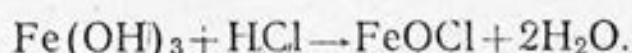
Dispersarea cu ultrasunete este utilizată frecvent la prepararea solilor stabili de S, Hg, metale alcaline, oxizi şi hidroxizi ai metalelor, proteine, uleiuri, cărbune, silicaţi naturali etc. în diferite medii de dispersie. La dispersarea cu ultrasunete a metalelor grele (Au, Ag, Pt, Cu, Fe, Pb, Zn, Cd, Ni, Bi) este necesară predispersarea prealabilă a acestora într-o dispersie grosieră.

O poziţie aparte ocupă peptizarea (dispersarea chimică) — proces de trecere în sol a unui precipitat afânat obţinut prin coagulare la spălarea lui cu apă sau cu o soluţie de electrolit, numit peptizator. Peptizarea este un fenomen invers coagulării şi se produce atunci când se înlătură cauzele care au provocat coagularea. Peptizarea se realizează prin următoarele mecanisme:

— prin spălarea cu apă a precipitatului proaspăt obţinut şi înlăturarea excesului de electrolit care a provocat comprimarea stratului dublu electric, în cazul dat are loc restabilirea stratului dublu electric care determină repulsia electrostatică a particulelor şi redispersarea acestora;

— prin spălarea precipitatului cu electrolit care provoacă peptizarea adsorbtivă şi disolutivă. Peptizarea adsorbtivă are loc în urma adsorbţiei ionilor electrolitului pe suprafaţa particulelor primare ale precipitatului afânat şi încărcarea lor cu sarcină electrică. Se peptizează în modul următor halogenurile de argint în prezenţa halogenurilor solubile, hidroxizii metalici insolubili în prezenţa sărurilor neutre ale acestor metale (ionii Fe^{3+}, adsorbindu-se pe suprafaţa precipitatului afânat de $Fe(OH)_3$, vor încărca parti-

culele cu sarcină electrică şi datorită respingerii electrostatice ele se vor desprinde din precipitat dând naştere hidrosolului de hidroxid feric). Peptizarea disolutivă se produce ca urmare a unei reacţii chimice între electrolit şi o parte a precipitatului, formând un compus solubil cu acţiune peptizantă. De exemplu, la adăugarea soluţiei diluate de HCl la hidroxidul feric se va obţine oxiclorura ferică având rolul de peptizator:



$$Fe(OH)_3+HCl \rightarrow FeOCl+2H_2O.$$

Se menţionează că la adăugarea peptizatorului precipitatul numai parţial trece în sol şi masa precipitatului redispersat este maximă pentru o concentraţie medie C_m de peptizator, pentru $C>C_m$ pentizatorul-electrolit provoacă comprimarea stratului dublu electric şi efectul de peptizare scade. Peptizarea este un proces de dispersare chimică (dizolvare coloidală) care se produce fără aport de energie exterioară fiind mai mult un proces de stabilizare a particulelor primare de precipitat afânat proaspăt obţinut.

Sistemele coloidale liofile se obţin prin dispersarea spontană a fazei disperse în mediu de dispersie fără agent de stabilizare, fiind sisteme termodinamic echilibrate.

IV.4.3. Metode de purificare a solilor

Stabilitatea solilor liofobi este asigurată de prezenţa unui mic exces de electrolit care conferă sarcină particulei coloidale, formând stratul dublu electric. O cantitate mai mare de electrolit de regulă micşorează stabilitatea şi chiar provoacă distrugerea solului.

Există diverse metode de purificare a dispersiilor coloidale de către cele moleculare ce rezultă din insuşi procesul de formare, în special de condensare chimică, a soluţiilor coloidale. In scopul purificării se folosesc dispozitive numite dializoare prevăzute cu membrane semipermeabile (pergament, colodiu, acetilceluloză, celofan etc.) care permit difuzia micromoleculelor şi ionilor sub acţiunea unui gradient de concentraţie, în timp ce particulele coloidale mari nu se pot deplasa prin porii membranelor dializante. Primul dializor propus de Graham (1861) pentru purificarea soluţiilor coloidale este compus dintr-un vas fără fund *1* astupat cu o membrană dializantă în care se toarnă soluţia coloidală nepurificată. Vasul *1* se introduce în alt vas exterior *2* ce conţine apă distilată (figura IV.26).

Fiind determinat de difuzia moleculelor şi ionilor prin membrană şi ca urmare de gradientul de concentraţie, procesul de dializă poate fi intensificat prin spălarea membranei dializante cu un curent de apă distilată în vederea sporirii gradientului de concentra-

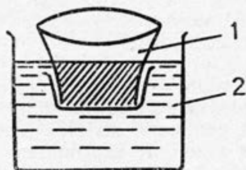


Fig. IV.26. Dializor Graham

ţie. Dializa se mai intensifică prin mărirea temperaturii şi suprafeţei membranei dializante.

E de menţionat că o dializă îndelungată duce la înlăturarea completă a electrolitului, terminându-se prin coagularea solului. Pe lângă aceasta, procesul de dializă este însoţit de difuzia moleculelor lichidului dispersant în soluţia coloidală (osmoza mediului de dispersie), care conduce la diluarea solului. Pentru a evita acest proces, dializa se efectuează la volum constant, utilizând săculeţe confecţionate din membrane semipermeabile care se umplu cu sol şi se leagă la ambele capete, lăsate puţin deasupra apei în procesul dializei. Pentru a mări viteza purificării, care în cazul dializei simple este mică, înlăturarea electrolitului din sol se face cu ajutorul membranelor semipermeabile sub acţiunea unui curent electric continuu, procedeu numit electrodializă.

Electrodializorul constă din trei compartimente. Solul nepurificat este introdus în compartimentul central, izolat de compartimentele laterale prin membrane semipermeabile şi este omogenizat cu ajutorul unui agitator. In compartimentele laterale se introduc electrozi de platină sau cărbune, uniţi la o sursă de curent continuu. In secţiunile laterale circulă apa distilată, care, venind mereu în contact cu membranele dializante, măreşte gradientul de concentraţie şi ca urmare viteza de electrodializă creşte. Pe lângă aceasta, circularea apei nu permite ridicarea temperaturii în sistem, fapt ce ar putea duce la distrugerea solului.

Membranele semipermeabile se utilizează şi pentru concentrarea sau separarea fazei disperse de mediul de dispersie prin procedeul de ultrafiltrare. In acest scop solul impurificat se filtrează sub presiune sau este aspirat prin vid, iar membranele semipermeabile sunt fixate pe suporturi solide poroase pentru a evita ruperea lor. Prin porii membranelor filtrante are loc atât difuzia lichidului dispersant, cât şi a impurităţilor micromoleculare. Solul concentrat obţinut se va redilua cu mediu de dispersie la volumul iniţial. In funcţie de dimensiunile porilor ultrafiltrarea permite separarea solilor polidisperşi în fracţiuni, fiind una dintre primele metode ale analizei disperse.

Lucrarea 11

Prepararea şi purificarea soluţiilor coloidale

Scopul lucrării: prepararea soluţiilor coloidale prin metode de condensare fizică şi chimică, precum şi prin peptizare; scrierea reacţiilor de obţinere a solilor; exprimarea structurii micelelor prin formule micelare, determinarea sarcinii particulei coloidale a solilor coloraţi, care se va lua în consideraţie la scrierea formulelor micelare; observarea opalescenţei ca fenomen caracteristic solilor; purificarea solului de hidroxid feric prin metoda dializei. Soluţiile coloidale preparate se vor folosi pentru studiul fenomenelor electrocinetice şi de coagulare în lucrările ulterioare.

Utilajul, materialele şi reactivii: dializor, felinar de proiecţie, o cuvă cu pereţi plani-paraleli, un tub de sticlă, stativ, flacoane pipete, pahare, celofan, hârtie de filtru, alcool etilic, sulf, colofoniu, clorură de fier(III), iodură de potasiu, nitrat de argint, permanganat de potasiu, tiosulfat de sodiu, soluţie concentrată de amoniac, carbonat de amoniu, acid oxalic, hexacianoferat(II) de potasiu, acid clorhidric.

A. Procedee de condensare fizică

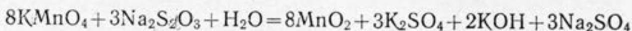
1. Prepararea solului de colofoniu (metoda înlocuirii solventului). In prealabil se prepară o soluţie de 1—2% de colofoniu în alcool etilic. Apoi se toarnă cu picătura sub agitare energică 5 ml din soluţia iniţială în 50 ml apă distilată. Deoarece colofoniul este insolubil în apă, se formează un sol liofob. Particulele coloidale de colofoniu sunt încărcate negativ. In funcţie de gradul de dispersie, culoarea solului variază de la alb-lăptos până la opalescent. Privind un sol de colofoniu cu grad înalt de dispersie, perpendicular pe direcţia luminii incidente, se observă o luminozitate albăstruie, determinată de lumina difuzată, care faţă de lumina albă incidentă este mai bogată în radiaţii cu lungime de undă mică. Solul de colofoniu se toarnă apoi într-o cuvă cu pereţi plani-paraleli şi se iluminează lateral în întuneric cu un felinar de proiecţie. Privind perpendicular pe direcţia fasciculului incident, se observă un con luminos — conul lui Tyndall. Experienţa se repetă pentru comparare cu apă distilată.

1. **Prepararea solului de sulf.** Prin macerare îndelungată şi la agitare energică, se prepară în prealabil o soluţie saturată de sulf în alcool etilic. Sulful nedizolvat se elimină prin filtrare; 2 ml din filtrat se picură sub agitare puternică în 20—25 ml apă distilată. Se formează un sol liofob negativ, stabilizat probabil cu impurităţile existente în sulf. Pentru a observa opalescenţa, solul se va examina în lumina difuzată şi transmisă (culoarea solului în lumina

difuzată este albăstruie, iar în lumina transmisă, galben-roşietică). La iluminarea laterală a hidrosolului de sulf, turnat într-o cuvă cu pereţii plani-paraleli, cu un felinar de proiecţie, într-o încăpere întunecoasă, se va observa conul lui Tyndall.

B. Procedee de condensare chimică

3. **Prepararea solului de dioxid de mangan prin reacţia de reducere.** Formarea solului de dioxid de mangan este determinată de reacţia de reducere a permanganatului de potasiu cu tiosulfatul de sodiu conform ecuaţiei:



$$8KMnO_4 + 3Na_2S_2O_3 + H_2O = 8MnO_2 + 3K_2SO_4 + 2KOH + 3Na_2SO_4$$

Solul se prepară în modul următor: 5 ml soluţie 0,1 mol/l de permanganat de potasiu se toarnă in 45 ml apă distilată. Apoi se adaugă cu picătura 1—1,5 ml soluţie de 0,1 mol/l tiosulfat de sodiu. În exces de $KMnO_4$ se formează un sol vişiniu-roşietic de dioxid de mangan stabilizat cu permanganat de potasiu.

Să se reprezinte schema micelei solului obţinut.

4. **Prepararea solului iodurii de argint prin reacţia de dublu schimb.** Într-un balon se introduc 10 picături soluţie $AgNO_3$ (0,1 mol/l) şi se adaugă 100 ml apă distilată, după care se toarnă lent cu picătura, agitând energic, 1 ml soluţie KI (0,1 mol/l). Se va obţine un sol de iodură de argint în exces de $AgNO_3$. Particulele coloidale sunt încărcate cu sarcină pozitivă.

Pentru prepararea solului de iodură de argint în prezenţa unui surplus de KI, 10 picături soluţie KI (0,1 mol/l) se vor dilua cu apă distilată până la un volum de 100 ml. Apoi la o agitare permanentă se va adăuga cu picătura 1 ml soluţie $AgNO_3$ (0,1 mol/l). Se va obţine un sol de iodură de argint cu particulele negative.

Privite perpendicular pe direcţia luminii incidente, solii obţinuţi vor avea o culoare albăstruie.

Să se observe conul lui Tyndall.

Să se scrie reacţia de obţinere a solilor şi să se prezinte schema micelelor.

5. **Prepararea solului albastrului de Berlin prin reacţia de dublu schimb.** Într-un balon se introduc 0,5 ml soluţie $K_4[Fe(CN)_6]$ (0,5 mol/l) şi se adaugă 200 ml apă distilată. În soluţia obţinută se introduce, agitând energic, o picătură de soluţie saturată de $FeCl_3$. Se va obţine solul negativ al albastrului de Berlin, culoarea albastră a căruia se intensifică la adăugarea 1—2 picături soluţie saturată de $FeCl_3$.

În exces de $FeCl_3$ solul albastrului de Berlin se prepară în modul următor: 0,1 ml soluţie saturată de $FeCl_3$ se vor dilua cu apă distilată până la un volum de 100 ml. În soluţia diluată obţinută la o agitare energică se introduce o picătură de soluţie ($K_4[Fe(CN)_6]$ (0,5 mol/l). Se obţine solul pozitiv al albastrului de Berlin.

De scris reacţia de formare a solului şi de reprezentat schematic structura micelelor.

6. **Prepararea solului de hidroxid feric prin reacţia de hidroliză.** Într-un flacon se toarnă 100 ml apă distilată şi se încălzeşte până

la fierbere. În apa care fierbe se adaugă 3—4 picături soluție saturată de $FeCl_3$ și se continuă fierberea câteva minute. În urma hidrolizei se formează un sol roșu-brun de hidroxid feric. La răcire reacția de hidroliză se deplasează în sens contrar. De aceea se recomandă de efectuat dializa solului în stare fierbinte.

De scris ecuația reacției de obținere a solului și de reprezentat schematic structura micelei, considerând ionul FeO^+ determinant de potențial, iar Cl^- — contraion.

7. Prepararea solului de hidroxid feric după metoda Graham. În urma reacției de hidroliză a $FeCl_3$, prin interacțiunea acesteia cu o soluție apoasă de carbonat de amoniu, se obține un sol de hidroxid feric cu particule negative. Solul se prepară în modul următor. La 2 ml soluție saturată de $FeCl_3$ se adaugă, picătură cu picătură, sub agitație energică, soluție de $(NH_4)_2CO_3$ (1 mol/l) până când precipitatul format inițial se dizolvă complet. Se obține un sol roșu brun-întunecat cu o stabilitate înaltă. Să se reprezinte solul negativ prin formula micelară, considerând ionul OH^- determinant de potențial, iar NH_4^+ — contraion.

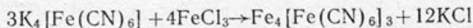
8. Determinarea semnului sarcinii particulelor coloidale ale solilor hidroxidului feric și dioxidului de mangan prin metoda analizei capilare. Solii pozitivi și negativi ai hidroxidului de fier, cât și solul negativ al dioxidului de mangan se toarnă în pahare mici și în ele se cufundă fâșii de hârtie afânată de filtru cu capilare largi. Datorită forțelor tensiunii superficiale, apa se ridică în capilarele hârtiei de filtru.

Pereții de celuloză ai capilarelor conțin o cantitate mică de grupe carbonile și în apă se încarcă negativ. Particulele coloidale negative, nefiind atrase de pereții capilarelor, se vor deplasa în sus, colorând fâșia de filtru, iar cele pozitive se vor depune pe pereții capilarelor în apropierea locului de contact al hârtiei cu soluția și înălțimea la care se ridică apa este cu mult mai mare decât acea la care se ridică particulele coloidale.

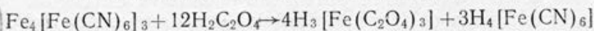
Examinarea fâșiilor de filtru la 10—15 min după cufundarea lor permite determinarea sarcinilor particulelor coloidale ale solilor colorați.

C. Prepararea solilor prin metoda peptizării

9. Prepararea hidrosolului de Berlin. 1,5 ml soluție $K_4Fe(CN)_6$ (0,5 mol/l) se vor dilua cu apă distilată până la un volum de 100 ml, după care se vor adăuga 0,5 ml soluție saturată de $FeCl_3$. Precipitatul obținut se va spăla pe filtru mai întâi cu apă distilată, apoi cu soluție 0,05 mol/l de acid oxalic și va peptiza ușor, formând solul albastrului de Berlin. Reacțiile care au loc pot fi reprezentate prin următoarele ecuații:



$$3K_4[Fe(CN)_6] + 4FeCl_3 \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KCl$$



$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12H_2C_2O_4 \rightarrow 4H_3[Fe(C_2O_4)_3] + 3H_4[Fe(CN)_6]$$

De reprezentat structura particulei coloidale prin formula micelară considerând ionul polivalent $[Fe(CN)_6]^{4+}$ determinant de potențial.

10. Într-un flacon se introduc 5 picături soluție saturată de $FeCl_3$ și o picătură soluție $K_4[Fe(CN)_6]$ (0,5 mol/l). La precipitatul obținut se adaugă o cantitate considerabilă de apă distilată agitând amestecul cu o baghetă de sticlă. Precipitatul peptizează parțial, formând solul albastrului de Berlin.

Reprezentați solul obținut prin formula micelară considerând ionul Fe^{3+} determinant de potențial.

11. Prepararea unui sol de hidroxid feric. În urma reacției dintre amoniac și $FeCl_3$, se obține un precipitat de hidroxid feric. Se procedează în modul următor: 2 ml soluție saturată de $FeCl_3$ se vor dilua cu apă distilată până la un volum de 40 ml, după care se va adăuga o soluție concentrată de amoniac până la precipitarea completă a ionilor Fe^{3+}. Precipitatul obținut se va spăla de 2—3 ori cu apă distilată prin decantare pentru a înlătura electrolitul, apoi se va separa în 2 părți aproximativ egale și se va trece în 2 flacoane. În primul flacon se vor adăuga 100 ml soluție HCl (0,5 mol/l), agitând energic amestecul. Precipitatul se va dizolva complet, formând o soluție de $FeCl_3$ de culoare galbenă. În al doilea flacon cu precipitat de hidroxid feric se vor turna 100 ml soluție obținută prin diluarea a 20 ml soluție HCl (0,1 mol/l) cu apă distilată. La agitarea amestecului se obține un sol roșu-brun de hidroxid feric. Mecanismul peptizării în cazul dat constă în dizolvarea moleculelor superficiale ale precipitatului de hidroxid feric, HCl fiind luat într-o cantitate insuficientă pentru dizolvarea completă a precipitatului. Produsul reacției $FeCl_3$ va avea rolul de peptizator propriu-zis, formând stratul dublu electric al particulelor coloidale.

Reprezentați solul obținut prin formula micelară ținând cont de mecanismul fenomenului de peptizare.

12. Peptizarea hidroxidului feric poate avea loc și prin următorul procedeu: se obține un precipitat de hidroxid feric la adăugarea soluției concentrate de amoniac în soluția obținută prin diluarea 1 ml soluție saturată de $FeCl_3$ până la un volum de 20 ml. Precipitatul obținut se spală prin decantare de 2—3 ori cu apă distilată pentru înlăturarea electrolitului, după care se tratează cu o soluție de $FeCl_3$ obținută prin diluarea a 2 ml de soluție saturată până la un volum de 100 ml. Se formează un sol roșu-brun de hidroxid feric.

Să se reprezinte schema micelei solului obținut. Să se indice tipul de peptizare (adsorbtivă, disolutivă, prin înlăturarea excesului de electrolit) pentru fiecare caz ținând cont de mecanismul fenomenului.

D. Dializa solului de hidroxid feric

Într-o pungă de celofan, fixată pe un tub de sticlă de un stativ, se toarnă un sol pozitiv fierbinte de hidroxid feric. Punga se cufundă într-un vas cu apă distilată, care se schimbă în repetate rânduri, pentru a realiza o purificare mai completă a solului. Viteza de eliminare a electrolitului va spori la instalarea unui sifon care va asigura venirea continuă în contact a membranei semipermeabile cu apa distilată. Mersul procesului de dializă se urmărește prin

luarea probelor din lichidul exterior și efectuarea reacției calitative pentru Cl^- cu nitratul de argint. Când reacția calitativă pentru Cl^- dă rezultate negative, dializa se consideră terminată.

De menționat că o dializă îndelungată provoacă coagularea solului, drept urmare a eliminării nu numai a excesului de «impurități moleculare și ionice», ci și a acelei cantități mici din acesta care intră în componența micelei, servind ca stabilizator. Astfel în prealabil se determină timpul necesar pentru terminarea dializei, care se indică studentului.

Capitolul IV.5

PROPRIETĂȚILE CINETIC-MOLECULARE ALE SISTEMELOR DISPERSE

Teoria cinetic-moleculară, elaborată inițial pentru gaze, extinsă apoi pentru dispersii moleculare și ionice, se aplică și la dispersiile coloidale. Specifică acestor sisteme este masa considerabilă a particulei M_p, numită masă de particulă, care reprezintă un agregat format din n molecule și este egală cu nM, unde M este masa moleculară a substanței ce formează faza dispersă.

Pentru o particulă coloidală sferică M_p poate fi determinată dacă cunoaștem raza particulei r și densitatea substanței dispersate ρ:

$$M_p = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho \qquad \text{(IV.114)}$$

Dacă masa substanței dispersate este m, atunci raportul m/M_p va fi numărul de particule n, iar $m/M_pV = n/V = \nu$ — concentrația fazei disperse într-o unitate de volum, numită concentrație numerică. Evident raportul $\nu/N_A = C$ va constitui concentrația molară a fazei disperse care pentru una și aceeași valoare m în cazul dispersiilor coloidale este cu mult mai mică în raport cu dispersiile moleculare.

În sistemele coolidale, spre deosebire de soluțiile moleculare, proprietățile coligative ca presiunea osmotică au valori deosebit de mici ca urmare a concentrației C foarte mici, iar proprietățile care depind de dimensiunile particulelor sunt mai slab sau puternic pronunțate. O dată cu mărirea dimensiunilor particulelor agitația termică devine mai atenuată, coeficientul de difuzie se micșorează, iar forța gravitațională care acționează asupra particulei crește. Studiul proprietăților cinetic-moleculare ale sistemelor disperse prezintă o importanță ideologică-științifică fundamentală, contribuind la formarea concepției materialiste asupra lumii. Sistemele

coloidale sunt modele ideale pentru cercetarea proprietăților cinetic-moleculare, deoarece mişcarea particulelor fazei disperse poate fi observată la ultramicroscop sau la un microscop cu mare putere măritoare.

Verificarea experimentală a postulatelor teoriei cinetic-moleculare a condus la afirmarea ştiinţifică a existenței reale a moleculei, considerată inițial particulă ipotetică. Pe lângă aceasta, fenomenele cinetic-moleculare stau la baza elaborării diverselor metode experimentale ale analizei disperse.

Cele mai generale fenomene cinetic-moleculare care se produc în sistemele coloidale sunt micşarea browniană, difuzia, osmoza, sedimentarea.

IV.5.1. Mişcarea browniană

În anul 1828 botanistul R. Brown examinând la microscop particulele suspensiilor vegetale (praf de polen) şi ale celor de natură anorganică a observat mişcarea lor animată. Această mişcare spontană, dezordonată şi permanentă, este caracteristică tuturor sistemelor coloidale, purtând numirea de mişcare browniană.

Cauza mişcării browniene este agitarea termică a moleculelor mediului de dispersie, în urma căreia impulsurile moleculare suportate de particula dispersoidului nu se compensează. Teoria statistică a mişcării browniene elaborată de către A. Einstein şi M. Smoluhovski în anii 1905—1906 are la bază postulatul, conform căruia probabilitatea mişcării haotice a particulelor în toate direcțiile este aceeaşi. Dezvoltarea acestui concept a avut o importanță deosebită în explicarea fenomenelor de fluctuație, a naturii statistice a echilibrului termic şi a principiului al doilea al termodinamicii.

Conform primului principiu al termodinamicii, ciocnirea a două particule într-un sistem real conduce la modificarea vitezei lor şi, în consecință, la o răcire sau încălzire locală, deci la dereglarea echilibrului termic în microvolume. La ridicarea spontană a particulei în câmpul gravitațional energia potențială a acesteia creşte, prin urmare, căldura mediului ambiant se transformă în lucru în lipsa unei diferențe de temperaturi. Astfel mişcarea browniană scoate în evidență existența unui perpetuum mobile de speța a doua, dar şi imposibilitatea realizării lui.

Conform principiului al doilea al termodinamicii, starea de echilibru a unei soluții reale sau a unui sistem coloidal cu grad înalt de dispersie se caracterizează prin repartizarea uniformă a particulelor fazei disperse. Însă observarea experimentală a mişcării browniene a demonstrat repartizarea neomogenă a particulelor în microvolume. Astfel de abateri ale parametrilor fizici în microvolume de la mărimea lor statistică medie se numesc fluctuații.

Existența fluctuațiilor de presiune, concentrație, densitate, temperatură în sistemele moleculare și coloidale este o dovadă directă a caracterului statistic al principiului al doilea al termodinamicii (care nu poate fi aplicat la un sistem format dintr-un număr mic de particule).

Traiectoria reală a particulelor care își schimbă direcția aproximativ de 10^{20} pe secundă nu poate fi observată, de aceea caracteristica mișcării browniene se consideră valoarea medie a proiecției segmentului care unește punctele în care se află particula la începutul și sfârșitul intervalului de timp t. Această proiecție Δ pe un plan orizontal se numește deplasare orizontală.

Conform teoriei lui Einstein și Smoluhowski, valoarea medie a pătratului deplasării orizontale $\overline{\Delta^2}$ se exprimă prin relația

$$\overline{\Delta^2}=2Dt \qquad \text{(IV.115)}$$

unde D este coeficientul de difuzie.

IV.5.2. Difuzia

Difuzia este un proces spontan de egalare a concentrației fazei disperse, determinată, ca și mișcarea browniană, de efectul agitării termice a moleculelor mediului de dispersie.

Relațiile care descriu legile fundamentale ale difuziei sunt legile I și II ale lui Fick. Viteza de difuzie stabilită de legea I a lui Fick este redată de relația:

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=-Ds\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x} \qquad \text{(IV.116)}$$

unde: $\mathrm{d}m$ — cantitatea de substanță care difuzează prin suprafața s în timpul $\mathrm{d}t$; $\mathrm{d}C/\mathrm{d}x$ — gradientul de concenetrație, D — coeficientul de difuzie, egal cu cantitatea de substanță care difuzează în unitate de timp pe o unitate de suprafață la un gradient de concentrație egal cu unitatea. Procesul de difuzie se mai poate caracteriza prin fluxul specific de difuzie i_D egal cu cantitatea de substanță care difuzează printr-o unitate de suprafață în unitate de timp:

$$i_d=-\frac{\mathrm{d}m}{s\mathrm{d}t}=-D\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x}=uC \qquad \text{(IV.117)}$$

unde: u — viteza de mișcare a particulei; C — concentrația molară a fazei disperse.

Atunci când gradientul de concentrație variază în cazul difuziei uniaxiale, va fi valabilă a doua ecuație a lui Fick:

$$\frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}t}=-D\frac{\mathrm{d}^2C}{\mathrm{d}x^2} \qquad \text{(IV.118)}$$

În SI D se exprimă în m^2/s.

De regulă, la egalarea concentraţiei fazei disperse în volumul sistemului coloidal particulele în urma mişcării browniene se mişcă în toate direcţiile, orientările vitezelor de mişcare fiind la fel de probabile. Însă datorită gradientului de concentraţie, numărul de particule care se deplasează dintr-un volum cu concentraţia mai mare în unul cu concentraţia mai mică predomină faţă de numărul de particule care se deplasează în sensul invers.

Einstein a stabilit următoarea ecuaţie pentru coeficientul de difuzie a particulelor:

$$D=\frac{kT}{B} \qquad \text{(IV.119)}$$

unde: k — constanta lui Boltzmann; B — coeficientul forţei de frecare a lui Stokes; T — temperatura absolută.

Pentru particulele sferice formula (IV.119) devine

$$D=\frac{RT}{N_A}\frac{1}{6\pi\eta r} \qquad \text{(IV.120)}$$

unde: R — constanta universală a gazelor; N_A — numărul lui Avogadro; η — viscozitatea mediului; r — raza particulei.

Determinarea coeficientului de difuzie din mărimea experimentală $\overline{\Delta}$, (IV.115), permite calcularea razei şi masei particulei cu relaţiile (IV.120) şi, respectiv, (IV.114).

Conform ecuaţiei (IV.120), coeficientul de difuzie este invers proporţional cu raza particulelor. Valoarea lui pentru dispersiile coloidale este de 10^2—10^4 ori mai mică în raport cu dispersiile moleculare. Ca rezultat procesul de difuzie în sistemele coloidale decurge foarte lent, fapt menţionat încă în lucrările lui Graham.

IV.5.3. Echilibrul de sedimentare

La analiza procesului de difuzie in sistemele coloidale este necesar a se ţine cont şi de forţa gravitaţională, care creşte o dată cu masa particulelor, cauzând sedimentarea acestora.

Procesul de sedimentare se caracterizează prin fluxul specific de sedimentare i_s:

$$i_s=uC \qquad \text{(IV.121)}$$

unde: u — viteza de sedimentare; C — concentraţia fazei disperse.

În sistemele coloidale cu grad înalt de dispersie predomină difuzia şi $i_d \gg i_s$. În sistemele cu dispersie grosieră predomină sedimentarea, iar $i_d \ll i_s$.

Dacă vom examina stabilitatea cinetică a unui sistem dispers în care particulele fazei disperse sunt repartizate uniform în urma agitarii, în momentul iniţial va predomina sedimentarea ($i_s > i_d$),

deoarece $dC/dx=0$. Cu timpul, drept rezultat al sedimentării, valoarea gradientului de concentrație crește și se intensifică difuzia particulelor în direcția micșorării gradientului de concentrație, iar i_d crește până la atingerea egalității $i_d=i_s$. În consecință se stabilește echilibrul de sedimentare, caracterizat prin relația:

$$h=\frac{kT\ln C_0/C_h}{mg} \quad \text{(IV.122)}$$

unde k este constanta lui Boltzmann; T — temperatura absolută; m — masa particulei; C_h — concentrația fazei disperse la înălțimea h; C_0 — la înălțimea $h=0$. Această relație indică micșorarea exponențială a concentrației fazei disperse cu înălțimea la stabilirea în sistem a echilibrului de sedimentare.

Măsurările directe efectuate la studiul suspensiilor au demonstrat caracterul strict al fenomenelor cinetic-moleculare. Rezultatele obținute de către Perrin și colaboratorii prin metodele mișcării browniene și ale difuziei, echilibrului de sedimentare și ale presiunii osmotice reprezintă o verificare experimentală a numărului lui Avogadro (cunoscut până atunci numai prin calcul) și deci o argumentare decisivă a existenței moleculelor.

IV.5.4. Sedimentarea. Analiza de sedimentare

Analiza de sedimentare este o metodă a analizei disperse care permite determinarea dimensiunilor particulelor și compoziției unui sistem dispers.

Sedimentarea unei particule sferice cu raza r și densitatea ρ, într-un mediu cu densitatea ρ_0, are loc cu o viteză accelerată sub acțiunea forței gravitaționale F:

$$F=mg=\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_0)g \quad \text{(IV.123)}$$

O dată cu creșterea vitezei crește și forța de frecare Stokes f:

$$f=6\pi\eta ru \quad \text{(IV.124)}$$

unde: 6π — factorul de formă; u — viteza de sedimentare; η — viscozitatea. La un moment dat forțele opuse se egalează:

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_0)g=6\pi\eta ru \quad \text{(IV.125)}$$

și particula începe să sedimenteze cu o viteză constantă:

$$u=\frac{2}{9}\frac{(\rho-\rho_0)}{\eta}gr^2 \quad \text{(IV.126)}$$

de unde

$$r=\frac{3}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{u\eta}{(\rho-\rho_0)g}} \qquad \text{(IV.127)}$$

sau

$$r=c\sqrt{u} \qquad \text{(IV.128)}$$

în care

$$c=\frac{3}{\sqrt{2}}\sqrt{\frac{\eta}{(\rho-\rho_0)g}} \qquad \text{(IV.129)}$$

Utilizarea formulei lui Stokes și deci a relației (IV.127) se face numai pentru domeniul laminar de curgere, caracterizat prin valoarea criteriului Reynolds $R_e<0{,}5$. Aceasta înseamnă că viteza de sedimentare trebuie să fie constantă. Criteriul Reynolds se calculează cu relația:

$$R_e=\frac{ru\rho_0}{\eta} \qquad \text{(IV.130)}$$

Pentru lichidele cu viscozitatea de același ordin ca și al apei și particulele cu $r=10^{-6}$ m viteza se stabilește constantă într-un interval de 10^{-6} s. Conform calculelor, ecuația (IV.127) poate fi utilizată numai atunci când raza particulelor este cuprinsă între $5\cdot10^{-5}$—$1\cdot10^{-8}$ m. Pentru particulele a căror rază este mai mare de $5\cdot10^{-5}$ m, iar densitatea este de $\sim$3 ori mai mare decât a mediului de dispersie are loc sedimentarea turbulentă cu o viteză accelerată. Particulele a căror rază este cuprinsă între 10^{-6} m — 10^{-8} m sedimentează încet și necomplet, sedimentarea fiind împiedicată de difuzie, în sistem stabilindu-se echilibrul de sedimentare.

În funcție de mărimea particulelor, metoda vitezei de sedimentare și a echilibrului de sedimentare se efectuează în câmp gravitațional sau centrifugal. Sistemele coloidale cu grad înalt de dispersie, cât și coloizii macromoleculari sedimentează numai într-un câmp centrifugal pentru care accelerația centrifugală ajunge până la 10^5 g.

Întrucât formula lui Stokes, (IV.124), este valabilă numai când particulele în procesul sedimentării nu se influențează reciproc, pentru experiențe se recomandă utilizarea suspensiilor cu concentrații mici ale fazei disperse, care nu depășesc 1,6% (v/v), evitând totodată aglomerarea particulelor în procesul sedimentării.

Relația (IV.127) se utilizează și pentru particule anizodiametrice unde r va fi raza echivalentă, care reprezintă raza unei particule imaginare ce sedimentează cu aceeași viteză ca și particulele suspensiei cercetate.

Sedimentarea se recomandă să fie efectuată în tuburi largi, pentru a neglija influența pereților vasului asupra vitezei de sedimentare. Cuplurile pulbere—mediu în analiza de sedimentare se aleg astfel încât mediul de dispersie să umecteze faza dispersă, însă să nu interacționeze cu pulberea (îmbibare, dizolvare). Luând ca me-

diu de dispersie apa distilată, faza dispersă poate fi: cuarţ, sticlă, argilă, dolomită, $CaCO_3$, $BaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$ etc.

Metodele experimentale ale analizei de sedimentare în câmpul gravitaţional se împart în două grupe: 1. cercetarea sedimentării din suspensii omogenizate prin determinarea periodică a cantităţii de sediment depusă pe talerul unei balanţe sau a variaţiei concentraţiei fazei disperse (prin înregistrarea schimbării presiunii hidrostatice sau a densităţii suspensiei în timpul sedimentării, a intensităţii luminii transmise sau prin observarea directă la microscop); 2. analiza de sedimentare se face prin separarea fazei disperse într-un lichid curgător.

O aplicare practică mai largă are prima grupă de metode, aplicarea limitată a metodelor grupei a doua fiind cauzată de separarea dificilă a fracţiunilor individuale, trecerea cărora în sediment deseori este continuă de la o fracţiune la alta ($\rho > \rho_0$).

Aparatele cele mai frecvent utilizate pentru analiza de sedimentare gravitaţională sunt balanţele de sedimentare, care pot fi simple şi automate. Unul dintre cele mai sensibile balanţe de sedimentare este balanţa simplă Figurovski (figura IV.27). Aparatul constă dintr-o tijă elastică de cuarţ sau sticlă *B* prelungită de la un bastonaş cu grosimea de $(1-2)\cdot10^{-3}$ m, capătul căruia se fixează de un stativ, până la $(0{,}2-0{,}3)\cdot10^{-3}$ m la capătul subţire.

Capătul subţire al tijei *B* se termină printr-o îndoitură, care permite agăţarea unui fir de sticlă *C* cu grosimea de $(0{,}2-0{,}3)\times\times10^{-3}$ m, la capătul căruia este sudat un taler uşor de sticlă *S*. Deformarea braţului balanţei *B* trebuie să fie proporţională cu sarcina, conform legii lui Hooke. Pentru verificarea domeniului de deformare elastică, pe talerul balanţei *2* se depun greutăţi şi cu ajutorul unui catetometru sau al unui microscop orizontal prevăzut cu un micrometru ocular se înregistrează deplasarea vârfului subţire al tijei *B*. Sensibilitatea balanţei depinde de lungimea şi grosimea tijei *B*. Cea mai convenabilă sensibilitate corespunde deplasă-

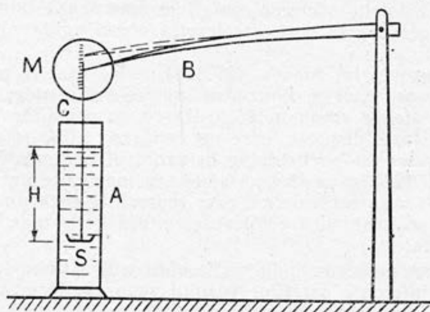


Fig. IV. 27. Balanţa de sedimentare Figurovski

rii vârfului subţire al tijei cu o diviziune pe scara de citire a microscopului ocular M sub acţiunea greutăţii $(0,1-0,01)\cdot10^{-6}$ kg.

Modul de lucru cu balanţa Figurovski este următorul: în mijlocul cilindrului de sedimentare A umplut cu mediul de dispersie se suspendează firul C cu talerul S al balanţei. Micrometrul ocular se fixează în aşa mod încât semnul după care se face citirea să se găsească la partea inferioară a scării, deoarece microscopul dă o imagine răsturnată, deci depunerea fazei disperse pe taler va deplasa vârful braţului balanţei B în sus. Se scoate apoi talerul, se adaugă 0,2—2 g pulbere la litru şi, prin agitare (2—3 min), se omogenizează suspensia. Se evită o agitare puternică, care duce la apariţia bulelor de aer. Ca agitator se ulitizează o baghetă de sticlă pe capătul căreia se fixează o foiţă de cauciuc. Agitarea se face prin mişcarea agitatorului de sus în jos. Se cufundă apoi talerul în suspensie şi peste 10—15 s, când oscilaţiile tijei încetează, se face prima citire ($t=0$). Citirile se fac la început mai frecvent, apoi din ce în ce mai rar şi se termină la limpezirea totală a suspensiei. Se recomandă ca citirile să se facă la aşa interval de timp în decursul căruia semnul de citire să treacă peste una sau câteva diviziuni. Drept cilindru de sedimentare se utilizează un vas Dewar, care asigură o temperatură constantă în timpul experienţei.

Balanţa Figurovski permite modificarea înălţimii H a suspensiei în funcţie de dimensiunile particulelor. Pentru particule cu densitate mare şi cu raza particulelor cuprinsă între $(40-60)\times\times10^{-6}$ m înălţimea suspensiei se recomandă să fie de 0,5—0,8 m, iar pentru particule cu densitatea mică şi raza cuprinsă între $(1-{}-5)\cdot10^{-6}$ m înălţimea suspensiei nu trebuie să depăşească 0,2 m.

Cunoscând înălţimea suspensiei H până la talerul balanţei de sedimentare S şi timpul de sedimentare t, se va calcula viteza de sedimentare u:

$$u=H/t \qquad \text{(IV.131)}$$

care se utilizează pentru determinarea razei particulelor cu formula (IV.127).

In baza datelor experimentale obţinute se trasează curba de sedimentare $m=f(t)$, care exprimă creşterea masei dispersoidului sedimentat sau a unei mărimi proporţionale cu această masă în funcţie de timpul experienţei t.

In cazul unui sistem monodispers, r fiind o mărime constantă, viteza de acumulare a sedimentului $\mathrm{d}m/\mathrm{d}t$ este, de asemenea, o mărime constantă şi curba de sedimentare are forma unei drepte care trece prin originea axelor de coordonate (figura IV. 28, curbele OB şi OA). Coeficienţii unghiulari ai dreptelor sunt diferiţi şi depind de dimensiunile particulelor şi masa fracţiunilor respective.

Evident dreapta OB corespunde sistemului monodispers format din particule mai mici, iar OA — din particule mai mari.

Fie q masa fazei disperse conţinută în suspensie, iar m masa fracţiunii sistemului monodispers în curs de sedimentare, depusă

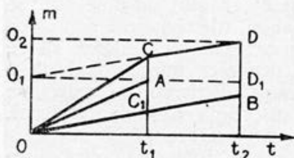


Fig. IV.28. Curba de sedimentare a unei suspensii bidisperse

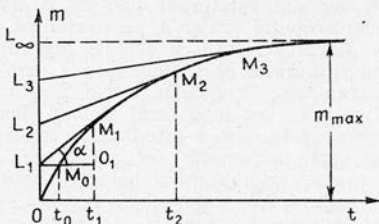


Fig. IV.29. Curba de sedimentare a unei suspensii polidisperse

cu viteza u după trecerea timpului t la înălţimea H a suspensiei, atunci viteza de acumulare a sedimentului într-un sistem monodispers va fi:

$$dm/dt = qu/H \tag{IV.132}$$

La integrarea ecuaţiei (IV.132) între limitele 0 şi m, respectiv 0 şi t, obţinem:

$$m = \frac{qu}{H} t \tag{IV.133}$$

Atunci când t este timpul sedimenetării complete ($t = H/u$), formula (IV.133) devine $m = q$.

Determinarea masei dispersoidului sedimentat la timpul t cu relaţia (IV.133) permite calcularea razei particulelor (IV.127), respectiv a gradului de dispersie.

Sedimentarea unui sistem bidispers se descrie printr-o linie globală OCD, pe care apare punctul de inflexiune (figura IV.28). La începutul sedimentării ambele fracţiuni se depun împreună, de aceea unghiul de înclinare faţă de axa absciselor reprezintă suma unghiurilor de înclinare ale ambelor drepte OA şi OB ($AC = t_1C_1$). Proiecţia punctului C este timpul t de sedimentare completă a fracţiunii cu particule mai mari, iar linia CD exprimă sedimentarea fracţiunii cu particule mai mici, având acelaşi unghi de înclinare ca şi dreapta OB. Linia globală de sedimentare permite trasarea dreptelor de sedimentare a fracţiunilor individuale, sedimentarea cărora nu poate fi observată separat. Prelungind segmentul CD al liniei globale de sedimentare până la intersecţia cu axa ordonatelor şi ducând prin punctul de intersecţie o paralelă cu axa absciselor până la intersecţia cu dreapta t_1C, obţinem punctul final A al dreptei de sedimentare a fracţiunii cu particule mai mari. Dreapta de sedimentare a fracţiunii cu particule mai mici se trasează ducând din originea ordonatelor linia OB paralelă cu segmentul CD până la intersecţia cu linia t_2D. Segmentele $m_1 = OO_1 = t_1A$

reprezintă masa fracţiunii cu particule mai mari, iar $m_2=O_1O_2=$ $=t_2B$ cu particule mai mici ($OO_1=t_2D_1$, $O_1O_2=D_1D$).

Curba de sedimentare a unui sistem tridispers se va caracteriza evident prin al doilea punct de inflexiune, care va indica timpul sedimentării complete a fracţiunii a doua, iar mai departe linia globală se va continua printr-un segment care va exprima viteza de sedimentare a fracţiunii a treia. Astfel, pentru un sistem polidispers relaţia $m=f(t)$ grafic se va exprima printr-o linie curbă apropiată de forma parabolei (figura IV.29).

Fie că sistemul polidispers este format din n fracţiuni, iar q_1, q_2, q_3, ... , q_n reprezintă respectiv masa fracţiunilor cu razele particulelor $r_1>r_2>r_3>...>r_n$. În cursul sedimentării toate fracţiunile sedimentează cu o viteză proprie, conform relaţiei (IV.128). Fie că m este masa sedimentului acumulat în timpul t în presupunere că toate fracţiunile sunt în curs de sedimentare. Masa totală a sedimentului m este egală cu suma maselor fracţiunilor $m=m_1+m_2+$ $+m_3+...+m_n$ şi, conform relaţiei (IV.133):

$$m=\frac{q_1u_1}{H}t+\frac{q_2u_2}{H}t+\frac{q_4u_3}{H}t+...+\frac{q_nu_n}{H}t \qquad \text{(IV.134)}$$

Fie că t_1, t_2, t_3, ... , t_n este timpul sedimentării complete a fracţiunilor, iar $r_1>r_2>r_3>...>r_n$. În perioada iniţială a sedimentării caracterul variaţiei curbei de sedimentare este determinat de sedimentarea fracţiunilor cu cele mai mari particule şi porţiunea iniţială a curbei OM_0 este rectilinie până la valoarea $t=t_0$ (figura IV.29). Pentru valorile $t=t_0$ se vor sedimenta fracţiunile cu raza egală şi mai mare decât r_0 ($r_0=c\sqrt{u_0}=c\sqrt{H/t_0}$). După trecerea timpului t_1, fracţiunea q_1 a sedimentat în întregime şi $q_1=m_1$, deci relaţia (IV.134) devine:

$$m_1'=q_1+t_1\left(\frac{q_2u_2}{H}+\frac{q_3u_3}{H}+...+\frac{q_nu_n}{H}\right) \qquad \text{(IV.135)}$$

Ţinând cont de (IV.132), vom obţine:

$$m_1'=q_1+t_1\left(\frac{dm_2}{dt}+\frac{dm_3}{dt}+...+\frac{dm_n}{dt}\right) \qquad \text{(IV.136)}$$

unde m_1' este masa sedimentului depus la timpul t_1. În mod analogic vom obţine:

$$m_2'=q_1+q_2+t_2\left(\frac{dm_3}{dt}+...+\frac{dm_n}{dt}\right) \qquad \text{(IV.137)}$$

sau în formă generală:

$$m_x'=\sum_{1}^{x}q_x+t_x\sum_{x+1}^{n}\frac{dm}{dt} \qquad \text{(IV.138)}$$

și simplificat

$$m=q+t\frac{dm}{dt} \qquad (IV.139)$$

Ecuația (IV.138) este cunoscută sub numele de relația Svedberg—Oden.

Conform relației (IV.139), masa sedimentului m depus la timpul t scurs de la începutul sedimentării este constituită din q, masa fracțiunilor complet sedimentate, și $t\frac{dm}{dt}$ masa fracțiunilor în curs de sedimentare. Acești parametri ai unui sistem polidispers pot fi determinați în mod grafic prin metoda tangentelor, utilizând curba de sedimentare. Trasând tangenta L_1M_1 în punctul M_1 al curbei de sedimentare (figura IV.29), vom obține triunghiul $L_1M_1O_1$, de unde

$$\mathrm{tg}\,\alpha=\frac{O_1M_1}{O_1L_1}=\frac{L_1L_2}{t_1}=\frac{dm}{dt}$$

iar

$$t_1\frac{dm}{dt}=L_1L_2$$

Astfel segmentul OL_2, care reprezintă masa totală a dispersoidului sedimentat la timpul t_1, este constituit din segmentele L_1L_2, care reprezintă masa fracțiunilor în curs de sedimentare, și OL_1, care reprezintă masa fracțiunilor sedimentate q_1. Urmează că orice tangentă trasată la curba de sedimentare într-un punct oarecare secționează pe axa ordonatelor un segment egal sau proporțional cu masa fracțiunilor sedimentate complet la timpul care reprezintă proiecția punctului de tengență pe axa absciselor. Deci tangenta L_2M_2 dusă în punctul M_2 va secționa pe axa ordonatelor segmentul OL_2, care reprezintă masa q_2 a fracțiunilor complet sedimentate la timpul t_2, iar segmentul L_1L_2 evident corespunde masei fracțiunilor complet sedimentate în intervalul de timp t_1—t_2. In modul acesta se determină masa fracțiunilor sistemului polidispers q_1, q_2, q_x, ..., q_n și masa totală a dispersoidului $q=q_1+q_2+q_x+...+q_n$. Ordonata maximă a curbei de sedimentare OL_∞ reprezintă masa totală a dispersoidului $q=m_{max}$, iar raportul:

$$\frac{L_xL_{x+1}}{OL_\infty}\cdot 100\%=\Delta q_x\% \qquad (IV.140)$$

exprimă frecvența gravimetrică procentuală a fracțiunii care a sedimentat complet în intervalul de timp t_x și t_{x+1}.

In urma analizei datelor experimentale putem trasa curbele de distribuție ale sistemului polidispers care exprimă repartiția masei fracțiunilor sistemului polidispers în funcție de razele corespunzătoare ale particulelor.

Insumând și reprezentând suma frecvențelor gravimetrice procentuale $\sum_{x=n}^{x=1}\Delta q_x=q$, % în funcție de razele fracțiunilor corespun-

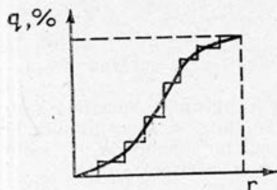


Fig. IV.30. Curba integrală de distribuţie

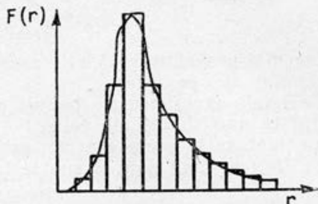


Fig. IV.31. Curba diferenţială de distribuţie

zătoare ale sistemului polidispers, obţinem curba integrală de distribuţie a sistemului cercetat (figura IV.30). În cazul dat însumarea s-a făcut începând cu fracţiunile, particulele cărora au cea mai mică rază şi deci procentul maxim (100%) s-a atins pentru fracţiunile cu cele mai mari particule. Curba de distribuţie diferenţială $F(r)=f(r)$ (figura IV.31) este mai des folosită pentru reprezentarea polidispersiei sistemului datorită sensibilităţii ei la cele mai mici variaţii în distribuţia fracţiunilor. Funcţia $F(r)$ se calculează din curba de sedimentare pentru toate fracţiunile, utilizând metoda tangentelor, şi reprezintă raportul dintre frecvenţa gravimetrică procentuală Δg, % a fracţiunii respective (IV.140), şi intervalul razelor $\Delta r = r_x - r_{x+1}$ pentru fracţiunea respectivă:

$$F(r) = \frac{dq}{dr} \simeq \frac{\Delta q}{\Delta r} \quad \text{(IV.141)}$$

Curba distribuţiei diferenţiale se trasează notând pe axa ordonatelor valorile $F(r)$ pentru razele respective r_{x+1} şi r_x, iar pe axa absciselor valorile razelor medii:

$$r_m = \frac{r_x + r_{x+1}}{2} \quad \text{(IV.142)}$$

Graficul treptiform al distribuţiei diferenţiale este reprezentat prin mai multe dreptunghiuri, aria cărora este egală cu masa fracţiunilor respective ale sistemului $F(r) \cdot \Delta r = \Delta q$. Curba de distribuţie se trasează unind punctele de mijloc ale treptelor.

Curba distribuţiei diferenţiale se mai poate trasa prin diferenţierea grafică a curbei distribuţiei integrale (figura IV.30), determinând rapoartele $\frac{\Delta q}{\Delta r}$ sau trasând tangente la curba distribuţiei integrale.

Forma curbelor de distribuţie diferenţială depinde de polidispersia sistemului P, care se poate exprima prin raportul:

$$P = \frac{r_{max}}{r_{min}} \qquad (IV.142')$$

Cea mai probabilă rază este raza particulelor care corespunde maximului de pe curbă.

Datele experimentale permit evaluarea suprafeței specifice (suprafața unei unități de volum) a dispersoidului s_e. Suprafața unei fracțiuni Δs se poate exprima prin produsul numărului de particule Δn ale fracțiunii date și suprafața particulei (sferice):

$$\Delta s = \Delta n 4\pi r^2 \qquad (IV.143)$$

Mărimea Δn se poate exprima prin formula:

$$\Delta n = \frac{\Delta m}{4/3\pi r^3 \rho} \qquad (IV.144)$$

unde: Δm — masa fracțiunii respective; ρ — densitatea dispersoidului.

Introducând mărimea Δn în formula (IV.143), obținem:

$$\Delta s = \frac{\Delta m 4\pi r^2}{4/3\pi r^3 \rho} = \frac{3\Delta m}{\rho r} \qquad (IV.145)$$

Suprafața totală a fracțiunilor sistemului se exprimă prin formula:

$$s = \Sigma \Delta s = \frac{3}{\rho} \sum_{r_{min}}^{r_{max}} \frac{\Delta m}{r}. \qquad (IV.146)$$

Fie $m = \Sigma \Delta m$ este masa tuturor fracțiunilor sistemului dispers, atunci frecvența gravimetrică procentuală Δq, % se va exprima prin relația

$$\Delta q = \frac{\Delta m}{m} 100\% \qquad (IV.147)$$

Suprafața specifică a unei unități de volum a dispersoidului s_e reprezintă raportul:

$$s_e = \frac{s}{v} = \frac{\frac{3}{\rho} \sum_{r_{min}}^{r_{max}} \frac{\Delta m}{r}}{v} \qquad (IV.148)$$

unde v este volumul fazei disperse, $v = m/\rho$.

Ținând cont de relația (IV.147), obținem

$$s_e = \frac{3}{100} \sum_{r_{min}}^{r_{max}} \frac{\Delta q}{r} \ (m^{-1}) \qquad (IV.149)$$

Suprafața astfel calculată este cu mult mai mică decât suprafața reală, care include suprafața interioară a porilor și cea a microfisurilor.

Lucrarea 12

Analiza de sedimentare a unei suspensii în câmpul gravitaţional

Scopul lucrării: trasarea curbei de sedimentare şi a curbelor distribuţiei integrale şi diferenţiale, determinarea gradului de polidispersie a suspensiei şi a suprafeţei specifice a dispersoidului.

Utilajul, materialele şi reactivii: balanţa de sedimentare tip Figurovski, catetometru sau microscop orizontal echipat cu un micrometru ocular, cronometru, carbonat de calciu.

Modul de lucru şi interpretarea datelor

Se cântăreşte o cantitate de pulbere de carbonat de calciu suficientă pentru a prepara o suspensie diluată de 0,5%, g/v. Analiza sedimentometrică a acestei suspensii se efectuează cu balanţa Figurovski. În baza rezultatelor obţinute se trasează curba de sedimentare $m=f(t)$, notând pe axa absciselor timpul, iar pe axa ordonatelor valoarea deformării tijei (figura IV.29).

Curba de sedimentare se valorifică prin metoda tangentelor şi se determină frecvenţa gravimetrică procentuală Δg, % conform relaţiei (IV.140).

Raportând Δq la Δr, pentru toate fracţiunile sistemului cercetat se evaluează valoarea funcţiei $F(r)$ (vezi ecuaţia (IV.141)), după care se trasează graficul funcţiei diferenţiale de distribuţie $F(r)=f(r)$ (figura IV.31). Deoarece frecvenţa gravimetrică procentuală a fracţiunilor se calculează pentru perechile respective Δq şi Δr, aspectul dependenţei grafice $F(r)=f(r)$ va fi treptiform şi curba distribuţiei diferenţiale se va trasa unind mijlocurile treptelor (figura IV.31).

Utilizând datele experimentale, se trasează curba integrală de distribuţie q, $\%=f(r)$. Valoarea q, % se obţine prin însumarea frecvenţei gravimetrice procentuale Δq_n a fracţiunii cu cele mai mici dimensiuni $\Delta q_n=\frac{L_nL_\infty}{OL_\infty}\cdot 100$, unde L_n este punctul de intersecţie cu axa ordonatelor al ultimei tangente duse la cel mai îndepărtat punct de la origine al curbei de sedimentare şi a frecvenţelor gravimetrice procentuale ale fracţiunilor următoare Δq_x (vezi (IV.140) cu raza particulelor mai mare decât r_n, inclusiv a fracţiunii cu cele mai mari particule:

$$\Delta q_1=\frac{OL_1}{OL_\infty}\cdot 100$$

Curba distribuţiei integrale are, de asemenea, un aspect trepti-

form și se trasează unind mijlocurile treptelor.

Trasarea curbelor de distribuție integrală și diferențială se poate efectua notând pe axa ordonatelor valoarea q, % sau $F(r)$, iar pe axa absciselor valorile razelor medii corespunzătoare perechilor Δq și Δr.

Suspensia cercetată se va caracteriza prin raza minimă, maximă și «cea mai probabilă», de asemenea, prin gradul polidispersiei P (vezi ecuația (IV.142′)) și suprafața specifică a dispersoidului s_e (vezi ecuația (IV.149).

Datele se introduc în următorul tabel:

Timpul t, s	u, m/s	r, m	Δr, m	r_m, m	Δq, %	q, %	$F(r)$ m^{-1}	P	s_e, m^{-1}

Capitolul IV.6

PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE SISTEMELOR DISPERSE

IV.6.1. Difuzia și absorbția luminii în sistemele coloidale

La baza metodelor optice de studiu al sistemelor disperse se găsesc două fenomene optice complexe: difuzia și adsorbția luminii. În sistemele cu grad mic de dispersie, la care raza particulelor e mai mare decât lungimea de undă a luminii incidente ($r>\lambda$), difuzia luminii are loc în urma refracției și reflexiei.

În cazul sistemelor cu grad înalt de dispersie — $r<10^{-7}$ m ($r<<\lambda$) — difuzia luminii este determinată de fenomenul de difracție. Dacă privim perpendicular pe direcția fasciculului incident de lumină, ce vine de la sursa S prin condensorul C și trece printr-o cuvă cu pereți plani-paraleli umplută cu sol incolor, vom observa un con luminos, care se vede bine pe un fond întunecat (figura IV.32). Formarea conului luminos, numit conul lui Tyndall, descoperit de Faraday (1858) și studiat de Tyndall (1869), se explică prin faptul că particulele coloidale difuzează lumina (împrăștie lumina în toate direcțiile) și sistemul coloidal devine tulbure.

Fenomenul de difuzie a luminii este însoțit întotdeauna de polarizarea totală sau parțială a luminii difuzate, gradul de polarizare fiind determinat de forma și mărimea particulelor fazei disperse.

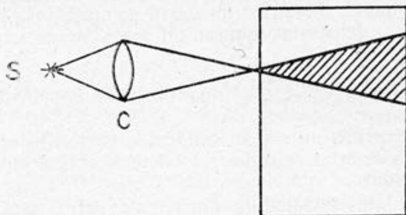


Fig. IV.32. Conul Tyndall

In conformitate cu legea lui Rayleigh, pentru sisteme formate din particule sferice dielectrice și incolore intensitatea I_d, a luminii difuzate (perpendicular pe direcția luminii incidente) de către o unitate de volum a sistemului se exprimă prin relația:

$$I_d = 24\pi^3 I_0 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \frac{\nu v^2}{\lambda^4}, \qquad \text{(IV.150)}$$

unde: I_0 — intensitatea luminii incidente; n_1 — indicele de refracție al particulelor fazei disperse; n_2 — indicele de refracție al mediului de dispersie, v — volumul unei particule; ν — numărul de particule într-o unitate de volum al sistemului; λ — lungimea de undă a luminii incidente în mediul respectiv de propagare a luminii.

Conform relației (IV.150), intensitatea luminii difuzate crește o dată cu concentrația și dimensiunile particulelor, precum și cu mărirea diferenței dintre indicii de refracție ai fazei și mediului de dispersie.

Intensitatea luminii difuzate variază invers proporțional cu puterea a patra a luminii de undă (vezi ecuația (IV.150)), de unde rezultă că undele scurte sunt difuzate cel mai puternic. Astfel culoarea soluției coloidale în lumina transmisă și cea difuzată variază, fiind albăstruie în lumina difuzată și roșietică în cea transmisă, iar sistemul privit în lumina reflectată se caracterizează prin apariția unei ușoare tulbureli. Acest fenomen poartă denumirea de opalescență și este caracteristic nu numai sistemelor coloidale, ci și celor moleculare. Astfel, culoarea albastră a cerului apare datorită fluctuațiilor de densitate, care provoacă fenomenul de difuzie a luminii.

Relația lui Rayleigh este valabilă numai pentru sisteme disperse cu particule sferice nemetalice (dielectrice), pentru care raza medie este mai mică decât $(2—4) \cdot 10^{-8}$ m ($r < 0{,}05\lambda$). La creșterea razei intensitatea luminii difuzate se majorează și exponentul puterii descrește până la zero în cazul particulelor mari (grosiere), pentru care difuzia luminii nu mai depinde de lungimea de undă. În asemenea sisteme difuzia de lumină nu se datorește difracției,

ci fenomenelor de refracţie şi reflexie, iar sistemele în lumina difuzată nu mai au o nuanţă albastruie, ci devin colorate în alb.

În formă generală intensitatea luminii difuzate se va exprima prin relaţia:

$$I_d = \text{const}\, \lambda^{-n} \qquad (IV.151)$$

unde $0 \leqslant n \leqslant 4$.

La trecerea luminii printr-un sistem coloidal o parte din energia luminii incidente se absoarbe selectiv şi sistemul obţine culoarea radiaţiilor complementare.

Intensitatea fasciculului incident I_0, după traversarea unui strat de grosime l şi concentraţia dispersoidului C, scade conform legii Lambert-Beer până la valoarea intensităţii luminii transmise I_t.

$$I_t = I_0 e^{-\varepsilon C l} \qquad (IV.152)$$

unde coeficientul molar de extincţie ε variază cu lungimea de undă a luminii. Dacă slăbirea fasciculului incident are loc în urma absorbţiei selective a unor radiaţii din spectrul vizibil, absorbţia se numeşte consumptivă sau reală. Însă diminuarea intensităţii luminii incidente ($I_t < I_0$) după trecerea printr-un sistem dispers are loc şi ca urmare a difuziei luminii. Drept consecinţă culoarea sistemelor coloidale variază în funcţie de gradul de dispersie. Deoarece lumina difuzată are acelaşi spectru ca şi lumina incidentă, slăbirea intensităţii luminii incidente ca rezultat al difuziei se mai numeşte absorbţie conservativă sau fictivă. Legea lui Lambert-Beer se va scrie în cazul dat astfel:

$$I_t = I_0 e^{-(\varepsilon + k) C l} \qquad (IV.153)$$

unde $k = \frac{k'}{\lambda^4}$ este coeficientul absorbţiei fictive, care depinde de lungimea de undă ca şi intensitatea luminii difuzate. Pentru sisteme incolore ($\varepsilon = 0$) relaţia (IV.153) se va transforma în ecuaţia absorbţiei fictive a luminii:

$$I_t = I_0 e^{-\frac{k' C l}{\lambda^4}} \qquad (IV.154)$$

Solii metalici se caracterizează printr-o puternică absorbţie de lumină şi o variaţie vădită a coloraţiei în funcţie de forma şi mărimea particulelor. La un grad înalt de dispersie predomină absorbţia consumptivă, solii absorb în domeniul verde-albastru al spectrului, fiind colorate în roşu. Pe măsură ce particulele se măresc, maximul absorbţiei se deplasează în domeniul roşu al spectrului şi solii respectivi capătă o culoare albastră, iar absorbţia consumptivă se reduce şi creşte absorbţia conservativă (fictivă).

IV.6.2. Metodele optice de studiere a sistemelor coloidale

Fenomenul difuziei luminii stă la baza următoarelor metode optice de cercetare a sistemelor coloidale: ultramicroscopie, nefelometrie, turbidimetrie.

Ultramicroscopia se deosebeşte de microscopia obişnuită prin faptul că obiectul cercetat se iluminează lateral, astfel încât în câmpul microscopic datorită difuziei luminii apar puncte luminoase care indică prezenţa particulelor coloidale. Observările se fac pe un fond întunecat (nu în lumina transmisă ca la microscopul obişnuit), iar forţa separatoare a ultramicroscopului permite detectarea particulelor cu dimensiunea de 2—3 nm.

Cu ajutorul ultramicroscopului se pot determina raza particulelor dispersoidului respectiv şi gradul de dispersie.

Delimitând şi măsurând volumul V în cuva cu solul cercetat, se face numărătoarea particulelor dispersoidului în volumul respectiv. Dacă în volumul V se găsesc n particule, atunci numărul particulelor într-o unitate de volum ν va fi:

$$\nu = \frac{n}{V} \qquad \text{(IV.155)}$$

Cunoscând masa fazei disperse m la unitatea de volum a sistemului, se calculează masa unei particule M_p:

$$M_p = \frac{m}{\nu} = \frac{mV}{n} \qquad \text{(IV.156)}$$

Pentru particulele sferice

$$r = \sqrt[3]{\frac{3M_p}{4\pi\rho}} \qquad \text{(IV.157)}$$

ρ fiind densitatea fazei dispersate.

Metoda ultramicroscopică poate furniza informaţii indirecte şi cu privire la forma particulelor coloidale. In cazul particulelor asimetrice (bastonaşe, plăcuţe), datorită mişcării browniene, intensitatea luminii difuzate variază în funcţie de poziţia particulei faţă de fasciculul incident şi apar fenomene de «licărire» (aprindere şi stingere), pe când sistemele cu particule simetrice (sferice, cubice, octaedrice) se caracterizează printr-o luminozitate constantă.

Nefelometria este o metodă de analiză a sistemelor coloidale, cu ajutorul căreia se determină concentraţia şi dimensiunile particulelor dispersate prin compararea intensităţilor luminii difuzate de către sistemul de cercetare şi un sistem etalon.

Vom scrie relaţia lui Rayleigh (IV.150) sub forma:

$$I_d = I_0 F \frac{C_v}{\lambda^4} \qquad \text{(IV.158)}$$

unde

$$F=24\pi^3\left(\frac{n_1^2-n_2^2}{n_1^2+2n_2^2}\right)^2$$

iar $C_v=\nu v$ este fracţia de volum a fazei disperse.

Pentru două sisteme cu concentraţiile numerice ale fazei disperse egale ($\nu_1=\nu_2$) şi cu dimensiunile particulelor sferice diferite (r_1 şi r_2), rezultă egalitatea:

$$\frac{I_{d_1}}{I_{d_2}}=\frac{r_1^3}{r_2^3} \qquad \text{(IV.159)}$$

Când două sisteme au dimensiunile particulelor egale, iar concentraţiile numerice ale fazei disperse sunt diferite, va fi valabilă expresia:

$$\frac{I_{d_1}}{I_{d_2}}=\frac{\nu_1}{\nu_2} \qquad \text{(IV.160)}$$

Cunoscând raportul I_{d_1}/I_{d_2}, se poate calcula concentraţia sau raza particulelor dispersoidului, utilizând un etalon cu concentraţia sau dimensiunile particulelor cunoscute.

Determinarea raportului I_{d_1}/I_{d_2} se face cu ajutorul nefelometrului (figura IV.33). În cuvele de sticlă *2* şi *5* se introduc solul de analizat şi, corespunzător, solul etalon, care se iluminează lateral cu un fascicul puternic de raze paralele ale sursei de lumină.

Lumina difuzată după reflexia pe prismele *3* şi *4* pătrunde în ocularul aparatului. Cu ajutorul blocurilor opace *1* şi *6* mărim sau micşorăm înălţimea coloanelor de lichid iluminate, în aşa mod încât cele două semicercuri ale ocularului să fie egal luminate. Este evident că în acest caz între înălţimile coloanelor de lichid iluminate şi, respectiv, intensităţile luminii difuzate există o dependenţă invers proporţională:

$$\frac{I_{d_1}}{I_{d_2}}=\frac{h_2}{h_1} \qquad \text{(IV.161)}$$

Determinând valorile h_1 şi h_2, concentraţia ν_1 şi raza r_1 ale particulelor fazei disperse se vor evalua respectiv cu formulele:

$$\nu_1=\nu_2\,\frac{h_2}{h_1}\;;\; r_1=r_2\sqrt[3]{\frac{h_2}{h_1}} \qquad \text{(IV.162)}$$

unde: ν_2 şi r_2 — concentraţia şi raza particulelor dispersoidului etalonului utilizat; h_2 — înălţimea coloanei de lichid iluminat al sistemului etalon; h_1 — al sistemului cercetat.

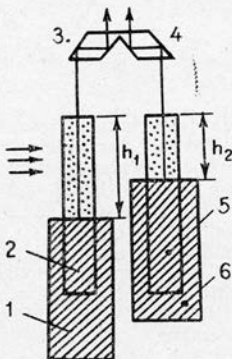


Fig. IV.33. Nefelometru

Turbidimetria este o metodă de determinare a concentrației și dimensiunilor particulelor dispersoidului într-un sistem dispers utilizând în acest scop intensitatea luminii transmise în sensul fasciculului incident.

La trecerea luminii printr-un strat elementar de sol cu grosimea dx diminuarea intensității luminii dI ca rezultat al difuziei se va exprima prin relația:

$$-dI = \tau I dx \qquad (IV.163)$$

unde: I — intensitatea luminii incidente; τ — coeficientul care caracterizează capacitatea solului de a difuza lumina și se numește turbiditate.

La integrarea relației (IV.163) între limitele $x=0$ și $x=l$ se obține

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = \tau l = 2{,}3\,D \qquad (IV.164)$$

unde D este densitatea optică.

Conform relației (IV.164), turbiditatea τ este o mărime invers proporțională distanței pe care trebuie să o propage lumina, pentru a-și micșora intensitatea inițială de e ori și poate fi calculată dacă cunoaștem valoarea densității optice:

$$\tau = \frac{2{,}3\,D}{l} \qquad (IV.165)$$

Deoarece intensitatea luminii transmise poate fi exprimată prin diferența dintre intensitatea luminii incidente I_0 și a celei difuzate I_d, pentru $l=1$ cm, ecuația (IV.164) devine:

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = \ln \frac{I_0}{I_0 - I_d} = \tau \qquad (IV.166)$$

Cum $I_d \ll I_0$, dezvoltarea în serie a logaritmului se poate opri la primul termen:

$$\ln \frac{I_0}{I_0 - I_d} = -\ln \left(1 - \frac{I_t}{I_0}\right) \approx \frac{I_t}{I_0} \qquad (IV.167)$$

și in consecință

$$\tau = \frac{I_d}{I_0} \qquad (IV.168)$$

Conform relației (IV.168), turbiditatea este numeric egală cu intensitatea luminii difuzate de 1 cm^3 soluție în toate direcțiile atunci când intensitatea luminii incidente este egală cu o unitate.

Pentru sistemele care se supun legii lui Rayleigh putem scrie:

$$\tau = \frac{I_d}{I_0} = 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2}\right)^2 \frac{C_v}{\lambda^4}. \qquad (IV.169)$$

unde $C_v = \nu v$ reprezintă frecvența de volum a fazei disperse.

Conform relației (IV.169), turbiditatea este direct proporțională cu concentrația și volumul particulelor fazei disperse. Aceasta permite determinarea concentrației și dimensiunilor particulelor dispersoidului în baza măsurărilor densităților optice ale sistemelor de cercetat și ale celor etalon prin utilizarea metodei comparative.

Modificând expresia (IV.169), obținem:

$$\frac{I_d}{I_0} = \tau = F \frac{C_v}{\lambda^4}, \tag{IV.170}$$

unde

$$F = 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2.$$

Din relația (IV.170) rezultă formulele de calcul ale volumului și razei particulelor dispersoidului:

$$v = \frac{\tau\lambda^4}{C_v F}, \tag{IV.171}$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3\tau\lambda^4}{4\pi C_v F}}. \tag{IV.172}$$

Ecuația lui Rayleigh se aplică numai pentru soli diluați, în care pot fi neglijate interacțiunile dintre particule și fenomenul difuziei multiple. De aceea pentru diterminarea volumului și razei particulelor se utilizează mărimea turbidității obținută prin extrapolarea dependenței grafice a turbidității specifice $[\tau] = \tau/C_v$ de frecvența de volum a fazei disperse C_v:

$$\frac{\tau}{C_v} = f(C_v)$$

la $C_v = 0$:

$$[\tau]_0 = \lim \left(\frac{\tau}{C_v} \right)_{C_v \to 0}. \tag{IV.173}$$

In cazul sistemelor coloidale cu o dispersie mai grosieră $\left(\frac{1}{20} \lambda < r < \frac{1}{6} \lambda \right)$ legea lui Rayleigh nu este aplicabilă și metoda difuziei luminii utilizată sub forma turbidimetriei necesită calcule complicate. De aceea pentru determinarea dimensiunilor particulelor dispersoidului în asemenea sisteme se folosesc formulele empirice ale lui Heller:

$$D = k\lambda^{-n} \tag{IV.174}$$

și

$$\tau = k'\lambda^{-n} \tag{IV.175}$$

unde k şi k' sunt constante care nu depind de lungimea de undă.

Intensitatea luminii difuzate depinde de parametrul nondimensional Z, care caracterizează raportul dintre raza particulei r şi lungimea de undă λ:

$$Z = \frac{8\pi r}{\lambda} \qquad \text{(IV.176)}$$

La majorarea lui Z mărimea exponentului lungimii de undă n scade, atingând valoarea 2 pentru particule cu o rază mai mare decât lungimea de undă. Ecuaţia lui Rayleigh poate fi aplicată pentru $Z \leqslant 2$. Pentru $2 \leqslant Z \leqslant 8$ valorile n sunt date în tabel:

Valoarea exponentului n din ecuaţiile lui Heller
în funcţie de parametrul Z

n	Z	n	Z
3,812	2,0	2,807	5,5
3,686	2,5	2,657	6,0
3,573	3,0	2,533	6,5
3,436	3,5	2,457	7,0
3,284	4,0	2,379	7,5
3,121	4,5	2,329	8,0
3,060	5,4		

Utilizând fotocolorimetrul, se determină densităţile optice ale sistemului de studiat pentru diferite valori ale lungimii de undă, după care se evaluează valorile respective ale turbidităţii cu formula (IV.165). Logaritmând expresia (IV.175) şi reprezentând grafic $\lg \tau$ în funcţie de $\lg \lambda$, se va obţine o dreaptă, din coeficientul unghiular al căreia se va calcula valoarea exponentului lungimii de undă n. Utilizând tabelul de mai sus, se va determina valoarea Z corespunzătoare valorii exponentului n, apoi se va calcula raza particulei dispersoidului cu formula (IV.176).

Se menţionează că metoda turbidităţii, fiind bazată exclusiv pe fenomenul de difuzie a luminii, se aplică numai pentru sisteme coloidale incolore. Această metodă de cercetare a sistemelor coloidale este preferată atunci când intensitatea luminii transmise prin sistem este mult mai mică decât cea iniţială. Pentru valori mici ale turbidităţii se recomandă folosirea metodei nefelometrice.

Lucrarea 13

Determinarea razei particulelor unui sistem dispers pentru care este aplicabilă ecuaţia lui Rayleigh prin metoda turbidimetrică

Scopul lucrării: determinarea razei particulelor dispersoidului într-un sistem dispers incolor.

U t i l a j u l, m a t e r i a l e l e ş i r e a c t i v i i: fotocolorimetru, balonaşe cotate, pipete, latex de polistiren cu grad înalt de dispersie.

Modul de lucru şi interpretarea datelor

In această lucrare cele mai exacte rezultate se obţin când se lucrează cu solii monodisperşi cu particule sferice. Ca modele coloidale în acest sens pot servi latexurile. Prin latex se subînţelege o suspensie de polimer sintetic cu un grad înalt de dispersie obţinută prin polimerizare (nu prin dispersarea polimerilor în mediul de dispersie). Utilizând metoda polimerizării în emulsie, se pot obţine latexuri de polistiren monodispers cu particule perfect sferice. Latexul iniţial de polistiren se va dilua cu soluţie de 1% amoniac în raportul: 1:2000; 1:3000; 1:4000; 1:5000; 1:6000; 1:8000; 1:10000. Apoi se vor măsura densităţile optice ale solilor obţinuţi cu fotocolorimetrul (vezi lucrarea 1, cap. II. 2.), utilizând filtrul de lumină nr. 6 ($\lambda=540$ nm) şi o cuvă cu lungimea de 5 cm. Pentru fiecare sol se fac trei măsurări şi se determină valoarea medie a extincţiei. Din datele obţinute se evaluează turbiditatea τ cu formula (IV.165). Frecvenţa de volum a fazei disperse se determină în baza masei monomerului şi densităţii fazei disperse (densitatea particulelor de polistiren este egală cu 1,06 g/cm^3) sau cu formula

$$C_v = \frac{C}{\rho},$$

unde C este concentraţia exprimată în g/cm^3.

Reprezentând grafic $\tau/C_v=f(C_v)$, prin extrapolare la $C_v=0$, se obţine valoarea $[\tau]=[\tau]_0$, care se introduce în formula (IV.172) şi se calculează raza particulelor. Mărimea funcţiei F se determină utilizând indicii de refracţie $n_2=1{,}333$ şi $n_1=1{,}593$ al apei şi, respectiv, al polistirenului. Se ţine cont de faptul că în formula (IV.172) λ este lungimea de undă în mediul respectiv, care se determină din raportul dintre lungimea de undă în vid λ_v şi indicele de refracţie al mediului de dispersie $\lambda=\frac{\lambda_v}{n_2}$.

Datele experimentale se trec într-un tabel de forma:

Fracţia de volum a fazei disperse C_v, cm^3/cm^3	D	D_m	τ, cm^{-1}	τ/C_v, cm^{-1}	r, m

Lucrarea 14

Determinarea razei particulelor unui sistem dispers pentru care nu este aplicabilă ecuația lui Rayleigh prin metoda turbidimetrică

Scopul lucrării: determinarea razei particulelor dispersoidului într-un sistem dispers incolor.

Utilajul, materialele și reactivii: fotocolorimetru, balonașe, pipete, latex de polistiren, iodură de potasiu, nitrat de argint.

Modul de lucru și interpretarea datelor

Pentru determinarea razei particulelor fazei disperse se utilizează solul de iodură de argint obținut prin metoda condensării chimice descrise în lucrarea IV.11 (sau un sol de polistiren indicat de profesor, care pentru filtrul de lumină nr. 3 are o extincție între 0,7—0,95). Pentru solul respectiv se măsoară extincțiile D utilizând filtrele de lumină 1—8 ale fotocolorimetrului, lungimile de undă ale cărora sunt indicate în pașaportul aparatului. Pentru fiecare lungime de undă se fac 3 măsurări și se calculează mărimea medie D_m. (Schema fotocolorimetrului și modul de lucru sunt descrise în lucrarea 1. cap. II.2.) Utilizând valorile D_m, cu formula (IV.165) se evaluează turbiditatea solului pentru diferite lungimi de undă. Apoi se reprezintă grafic $\lg \tau$ în funcție de $\lg \lambda$, iar din panta dreptei obținute se calculează valoarea exponentului n din formula lui Heller (IV.175), conform expresiei:

$$\lg \tau = \lg k' - n \lg \lambda. \qquad \text{(IV.177)}$$

In tabelul de mai sus găsim valoarea parametrului Z corespunzătoare mărimii n. Raza particulelor dispersoidului se evaluează cu formula (IV.176), în care $\lambda = \lambda_v$ este valoarea medie a lungimii de undă și se determină din relația:

$$\lambda_v = \frac{\lambda_{v,\,\min} + \lambda_{v,\,\max}}{2} \qquad \text{(IV.178)}$$

Datele se introduc într-un tabel de forma:

Denumirea solului	Lungimea de undă în vid λ_v, nm	$\lg \lambda_v$	D	D_m	τ, cm^{-1}	$\lg \tau$	n	Z	r, m

Mărimea calculată r pentru un sistem polidispers reprezintă raza medie a particulelor, iar atunci când particula are formă neregulată, raza acesteia va fi considerată drept raza particulei sferice cu același volum și se va numi rază echivalentă.

Capitolul IV.7

PROPRIETĂȚILE ELECTROCINETICE ALE SISTEMELOR DISPERSE

IV.7.1. Fenomene electrocinetice. Structura stratului dublu electric

La suprafața de separație dintre două faze apar spontan sarcini electrice care condiționează existența unei diferențe de potențial. Astfel la limita de contact Me/soluție apare un potențial de electrod ca urmare a trecerii ionilor din metal în soluție sau invers. La punerea în contact a două faze, conform regulii empirice a lui Cohen, faza cu permitivitate electrică mai mare se încarcă pozitiv. Sarcina electrică a suprafețelor de separație poate fi determinată și de adsorbția selectivă a ionilor sau de disocierea moleculelor și grupelor superficiale, cât și de adsorbția moleculelor polare urmată de disocierea lor (cap. IV.3.6; IV.4.1, a).

Prezența sarcinii electrice la particulele dispersoidului poate fi pusă în evidență prin studierea fenomenelor care au loc la trecerea curentului electric printr-un sistem dispers. Punând sistemul dispers într-un câmp electric constant, particulele dispersoidului se deplasează spre unul dintre electrozi (figura IV.34, b). Acest fenomen descoperit de Reiss se numește electroforeză.

Dacă într-un tub în formă de U în partea inferioară se află faza dispersă imobilă a unui sistem dispers, la aplicarea unei diferențe de potențial se observă migrarea lichidului spre unul din electrozi, fenomen numit electroosmoză (figura IV.34, *a*). În cazurile menționate aplicarea unei diferențe de potențial din exterior provoacă fenomenul de transport al fazei disperse sau al mediului de dispersie.

Experiențele au arătat că la transportul fazei disperse sau al mediului de dispersie în sistemele coloidale apar diferențe de potențial. Astfel, dacă într-un vas de sedimentare în drumul particulelor dispersoidului care sedimentează se introduc doi electrozi la diferite înălțimi, între ei apare o diferență de potențial semnalată de către Dorn (1880) și numită potențial de sedimentare (figura IV.34, *b*).

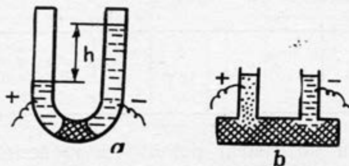


Fig. IV.34. Schema experimentelor de evidențiere a electroosmosei (*a*) și electroforezei (*b*)

Atunci când cu ajutorul unei presiuni exterioare se forțează lichidul să curgă printr-o diafragmă poroasă, între doi electrozi așezați pe ambele părți ale diafragmei apare o diferență de potențial descoperită de că-

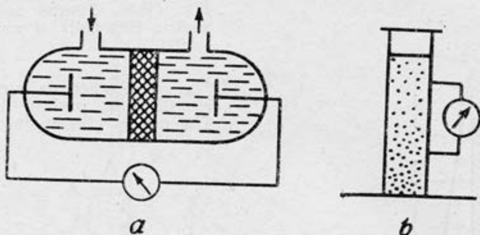


Fig. IV.35. Schema experienţelor de determinare a potenţialelor de curgere (*a*) şi de sedimentare (*b*)

tre Quinque (1859) şi numită potenţial de curgere (figura IV. 35, *a*).

Aceste fenomene ale coloizilor numite electrocinetice apar evident datorită sarcinilor opuse ale suprafeţelor de separaţie dintre faze.

Potenţialul care apare la mişcarea relativă a fazelor în contact se numeşte potenţial electrocinetic sau zeta (ξ). Valoarea potenţialului electrocinetic determinată experimental depinde de concentraţia şi valenţa electrolitului în faza lichidă.

După cum s-a menţionat în capitolul IV.3.6, sarcinile suprafeţei din motiv de neutralitate electrică sunt compensate de ionii de semn contrar (contraioni), formând un strat dublu electric (SDE) (figura IV.36).

Studiul fenomenelor electrocinetice a condus la elaborarea teoriilor stratului dublu electric şi la explicarea influenţei diferiţilor factori asupra structurii lui.

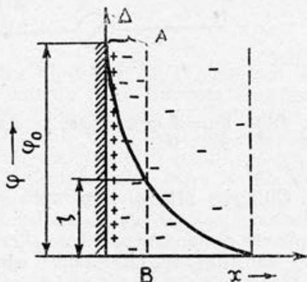
Conform teoriei lui Helmholtz (1879), stratul dublu electric este asemănător unui condensator plan, ale cărui armături sunt fixate rigid la distanţa δ, apropiată ca valoare de raza ionului hidratat (10^{-10} m), iar potenţialul electric variază liniar de la o fază la alta (figura IV.36). Modelul SDE fix al lui Helmholtz nu poate explica fenomenele electrocinetice şi influenţa electroliţilor indiferenţi asupra potenţialului zeta.

Particula coloidală, spre exemplu, reprezentată schematic în baza acestui model prin formula $\{m\text{AgI}n\text{I}^- n\text{K}^+\}^0$, nu posedă sarcină electrică şi deci nu va migra în câmpul electric. Dacă vom admite faptul că graniţa de alunecare este situată între armăturile SDE, atunci potenţialul determinat în urma studiului electroforezei ar trebui să fie egal cu căderea totală de potenţial φ_0 (figura IV.36). Însă experienţele au demonstrat că potenţialul electrocinetic zeta, de regulă, este mai mic decât potenţialul total φ_0 şi scade la adăugarea electrolitului indiferent (pe când potenţialul total φ_0, sarcina căruia depinde de natura şi concentraţia ionilor determinanţi de



Fig. IV.36. Schema stratului dublu electric Helmholtz şi căderea de potenţial

Fig. IV.37. Schema stratului dublu electric difuz conform teoriei Gouy-Chapman şi căderea de potenţial



potenţial, nu poate fi modificat la adăugarea electrolitului indiferent).

Pe lângă aceasta, conform considerentelor hidrodinamice, granița de alunecare la deplasarea fazei disperse față de mediul de dispersie e situată la o distanță mai mare decât grosimea SDE fix δ.

Dezvoltarea ulterioară a teoriei SDE a condus la elaborarea teoriei stratului dublu difuz a) lui Gouy (1910) și Chapman (1913) și teoriei stratului dublu mixt a lui Stern (1924), completată de Graham (1941).

Conform teoriei stratului difuz, contraionii SDE sunt atrași de suprafața încărcată cu forțe electrostatice (ca și în cazul SDE fix), însă în urma agitării termice tind să se dispună uniform în soluție printr-o difuzie spontană. Distribuția contraionilor care formează stratul difuz este asemănătoare atmosferei ionice din teoria Debye-Hückel. Repartiția difuză a contraionilor duce la o scădere lentă a potențialului conform unei curbe pe măsura îndepărtării de la suprafață (figura IV.37).

Granița de alunecare *AB* conform teoriei SDE difuz este situată la o distanță de la suprafață Δ unde sarcinile ionilor determinanți de potențial nu sunt complet compensate. Astfel potențialul electrocinetic constituie o parte din potențialul total φ_0. La adăugarea electrolitului indiferent, datorită forțelor electrostatice, are loc comprimarea SDE, din care cauză potențialul zeta se micșorează (figura IV.38).

Neglijarea dimensiunilor proprii ale ionilor, considerându-i sarcini punctiforme, a dus la obținerea unor valori teoretice ale capacității SDE mult mai mari decât valorile experimentale, ceea ce

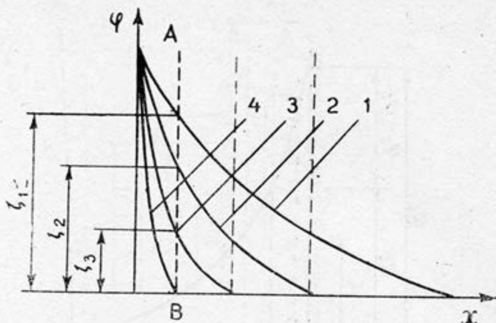


Fig. IV.38. Căderea de potențial în stratul difuz sub influența electrolitului indiferent

constituie una din obiecțiile de bază ale teoriei Gouy-Chapman.

Ținând cont de neajunsurile teoriei Gouy-Chapman, Stern a elaborat teoria stratului dublu mixt, conform căreia contraionii de o mărime definită sunt atrași de suprafața solidă încărcată electric nu numai prin forțe electrostatice, ci și datorită forțelor de adsorbție. Se presupune că SDE este format din 2 părți: o parte compactă determinată de forțele adsorbției specifice care acționează asupra ionilor ce vin în contact direct cu suprafața, și a doua parte formată din contraioni aranjați sub forma stratului difuz Gouy. Dependența potențialului de distanța x de la suprafață în cazul modelului SDE mixt este prezentată în figura IV.39. O parte din contraionii hidratați se apropie de suprafața solidă la distanța δ, formând stratul compact (stratul Helmholtz) de contraioni și potențialul electric variază liniar cu distanța. Restul contraionilor se găsesc la o distanță mai mare, formând stratul difuz. In acest domeniu potențialul variază exponențial cu distanța. Căderea de potențial în stratul difuz este egală cu φ_δ, iar în stratul compact cu $\varphi_0 - \varphi_\delta$ (figura IV.39).

Deoarece grosimea stratului de lichid hidrodinamic aderent la suprafața solidă este mai mare decât δ, granița de alunecare este considerată la distanța Δ de peretele solid ($\Delta > \delta$), iar căderea de potențial din stratul difuz la granița de alunecare definește potențialul electrocinetic.

Conform teoriei stratului dublu mixt, adăugarea contraionilor polivalenți cu proprietăți tensioactive pronunțate conduce nu numai la neutralizarea particulei, ci și la schimbarea semnului sarcinii particulei, adică la schimbarea semnului sarcinii potențialului datorită adsorbției unei cantități supraechivalente de contraioni (figura IV.40). Adăugarea unei cantități relativ mici de electrolit

Fig. IV.39. Schema stratului dublu electric mixt conform teoriei Stern şi căderea de potenţial

Fig. IV.40. Schimbarea semnului potenţialului electrocinetic la adsorbţia ionilor polivalenţi: *1* — căderea de potenţial până la adsorbţie; *2* — căderea de potenţial după adsorbţie

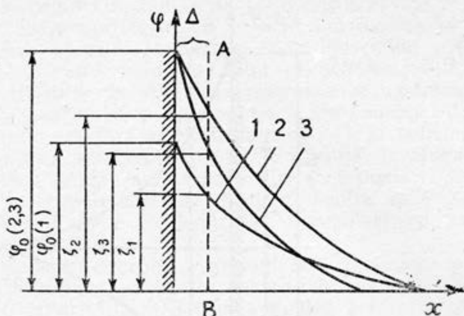


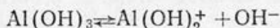
Fig. IV.41. Dependența potențialului electrocinetic de concentrația electrolitului neindiferent: *1* — curba căderii de potențial până la adăugarea electrolitului neindiferent; *2* — curba căderii de potențial după adăugarea electrolitului neindiferent; *3* — curba căderii de potențial după adăugarea unei cantități considerabile de electrolit neindiferent

neindiferent care conține ioni determinanți de potențial duce la creșterea potențialului total φ și totodată la creșterea potențialului electrocinetic ξ ca urmare a adsorbției unei cantități mici de ioni determinanți de potențial pe suprafața solidă. La mărirea ulterioară a concentrației electrolitului neindiferent potențialul total rămâne același, pe când potențialul electrocinetic se micșorează (figura IV.41).

La adăugarea electrolitului neindiferent e posibilă inversarea semnului atât al potențialului total, cât și al potențialului electrocinetic. Astfel, la adăugarea KI la un sol de iodură de argint obținut în exces de $AgNO_3$ valorile pozitive ale potențialelor φ și ξ scad, devenind egale cu zero când toate sarcinile pozitive ale suprafeței sunt neutralizate. La creșterea concentrației de KI adsorbția ionilor I^- provoacă schimbarea sarcinii suprafeței care devine negativă ($\varphi<0$, $\xi<0$) și curba trece sub abscisă (figura IV.42). Astfel particulele coloidale pozitive: $\{[m\mathrm{AgInAg}^+(n-x)\mathrm{NO}_3^-]^{x+}\times x\mathrm{NO}_3^-\}^0$ la adăugarea unui exces de KI se vor reîncărca cu sarcină negativă: $\{[m\mathrm{AgInI}^-(n-x)\mathrm{K}^+]^{x-}x\mathrm{K}^+\}^0$.

Variația pH-lui la fel cauzează modificarea potențialului total φ și a potențialului ξ, datorită proprietăților tensioactive pronunțate ale ionilor H^+ și OH^-. O importanță deosebită are influența pH-ului asupra SDE al polielectroliților amfoteri.

Spre exemplu, într-un mediu slab acid moleculele superficiale ale particulelor coloidale de hidroxid de aluminiu vor disocia conform ecuației:



$$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al(OH)_2^+ + OH^-$$

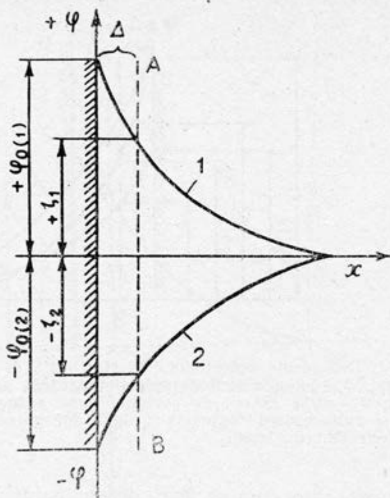
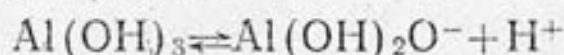


Fig. IV.42. Schimbarea semnului potențialelor φ_0 și ξ la adăugarea electrolitului neindiferent

Particula coloidală se va încărca cu sarcină pozitivă ($\varphi>0$; $\xi>$ >0).

Intr-un mediu slab bazic ionizarea suprafeței particulelor coloidale are loc în modul următor:



$$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al(OH)_2O^- + H^+$$

Particula coloidală se va încărca cu sarcină negativă ($\varphi<0$; $\xi<$ <0). Deci la creșterea pH-ului are loc schimbarea semnului potențialelor φ și ξ. Este evident că la un anumit pH, numit punct izoelectric (p. i.), potențialul electrocinetic ξ va avea valoare nulă, iar particula se va afla în stare izoelectrică și nu se va deplasa în câmpul electric. Valoarea pH-ului la care sarcina netă a particulei este egală cu zero se numește punct de sarcină zero (p. s. z.).

Aminoacizii, respectiv proteinele, se încarcă pozitiv sau negativ în funcție de pH-ul și tăria ionică a mediului de dispersie. Punctul izoelectric este o proprietate importantă și se utilizează pentru caracterizarea și identificarea proteinelor.

Numărul sarcinilor pozitive și negative ale unui macroion amfoter în prezența unui electrolit care se adsoarbe pe suprafața macroionului este diferit de numărul sarcinilor proprii ale aceluiași macroion fără electrolit. Din această cauză se introduce noțiunea de

punct izoionic definit ca punct de neutralitate a macroionilor în prezența ionilor unui electrolit. Punctul de neutralitate al macroionilor amfoteri la neutralizarea cu un acid sau o bază va fi numit punct izoelectric. Punctul izoelectric al aminoacizilor este identic cu punctul de sarcină zero, pe când la polielectroliții amfoteri adsorbția electroliților pe suprafața macroionilor modifică densitatea electrică a suprafeței și aceste puncte nu coincid întotdeauna. Fiind punct de viteză zero al electroforezei, p. i. al polielectroliților amfoteri denotă că sarcina particulei la granița de alunecare este nulă și nu indică sarcina netă a particulei. P. i. poate fi determinat prin metoda electroforetică notând pH-ul pentru care mobilitatea electroforetică este nulă. Evident prin extrapolarea p. i. la tărie ionică nulă se obține p. s. z.

Teoria SDE Stern prezintă avantajul față de teoriile precedente de a explica calitativ și cantitativ fenomenele coloidale electrocinetice. Calculele capacității SDE prin aplicarea acestei teorii a condus la valori teoretice apropiate de cele experimentale.

Completările teoriei lui Stern de către Graham se reduc la introducerea noțiunilor de strat intern Helmholtz (SIH), format din ioni determinanți de potențial deshidratați și chemosorbiți pe suprafața solidă, și de strat extern Helmholtz (SEH), format din contraioni atrași electrostatic, care împreună constituie stratul fix. A treia parte a SDE, care începe de la SEH, este stratul difuz.

Studiul electroforezei permite determinarea sarcinii solilor și evaluarea valorii potențialului electrocinetic ξ.

La trecerea curentului electric printr-un sistem dispers contraionii mobili din stratul difuz se vor îndrepta către electrodul respectiv, iar particulele încărcate se vor deplasa în direcția opusă spre celălalt electrod. Potențialul electrocinetic ξ care apare la granița de alunecare se va calcula cu relația Helmholtz-Smoluhowski:

$$\xi=\frac{\eta u}{\varepsilon\varepsilon_0 H} \qquad \text{(IV.179)}$$

unde: u — viteza de deplasare a particulelor în mediul cu viscozitatea η și permitivitatea electrică ε; ε_0 — permitivitatea vidului ($\varepsilon=8{,}85\cdot10^{-2}$ F/m); H — gradientul de potențial exprimat prin raportul dintre tensiunea E și distanța dintre electrozi l măsurată prin interiorul lichidului:

$$H=E/l\,[V/m].$$

Relația (IV.179) poate fi scrisă sub forma

$$\xi=\frac{\eta u_0}{\varepsilon\varepsilon_0} \qquad \text{(IV.180)}$$

unde u_0 este mobilitatea electroforetică, care se determină cu formula:

$$u_0=\frac{u}{t}=\frac{h/t}{H}=\frac{h/t}{E/l} \qquad \text{(IV.181)}$$

și are valoarea aproximativă egală cu $5 \cdot 10^{-8} \frac{m^2}{sV}$.

Relația (IV.179) este valabilă atunci când dimensiunile particulelor sunt suficient de mari în raport cu grosimea stratului dublu electric. În cazul unui sistem coloidal liofob cu grad înalt de dispersie potențialul electrocinetic se va evalua cu relația lui Hückel:

$$\xi = \frac{2\eta u_0}{3\varepsilon\varepsilon_0} \quad \text{(IV.182)}$$

Exprimând viteza electroforetică u în cm/s, gradientul de potențial H va fi $H = \frac{E\,(V)}{300\; l\,(cm)}$ u. e. s. și pentru evaluarea valorii potențialului electrocinetic în volți în locul formulei (IV.180) se va utiliza formula $\xi = \frac{4\pi\eta ul}{\varepsilon E} 300^2 (V)$.

Relația (IV.182) a fost dedusă pentru condițiile de egalare a forței electrice care acționează asupra particulei și a forței de frecare fără a ține cont de micșorarea vitezei particulelor prin efectul de frânare electroforetică și de relaxare. Sub acțiunea câmpului electric exterior stratul difuz de contraioni al micelei se deplasează în sens contrar mișcării particulei coloidale. Drept consecință apare efectul de frânare electroforetică a mișcării particulei. Pe lângă aceasta, sub acțiunea câmpului exterior are loc distrugerea simetriei SDE, cauzând de asemenea o micșorare a vitezei de electroforeză, numită frânare de relaxare.

În baza teoriei Debye-Hückel a electroliților tari, luând în considerație efectul frânării electroforetice, Henry generalizează ecuațiile (IV.180) și (IV.182), sub forma:

$$\xi = \frac{2\eta u_0}{3\varepsilon\varepsilon_0} f(\varkappa r), \quad \text{(IV.183)}$$

unde valoarea coeficientului $f(\varkappa r)$ depinde de inversul grosimii SDE $\varkappa$ și de raza particulei coloidale r. Pentru valori mari ale produsului $\varkappa r \gg 1$, $f \to 1{,}5$ și ecuația (IV.183) se transformă în (IV.180). Atunci când $\varkappa r \ll 1$, $f \to 1$ este valabilă relația lui Hückel (IV.182). În domeniul intermediar al valorilor produsului $\varkappa r$ coeficientul $f(\varkappa r)$ depinde de forma și orientarea pariculelor în câmpul electric.

Studiul electroforezei se poate efectua în 2 moduri: 1) macroscopic, urmărind viteza de deplasare a interfeței dintre soluția coloidală și lichidul de contact; 2) microscopic, observând la ultramicroscop sau la microscop mișcarea particulelor într-un câmp electric constant.

Cel mai simplu aparat pentru cercetarea electroforezei prin metoda interfeței mobile este aparatul lui Burton (figura IV.43, *a*). El constă dintr-un tub larg de sticlă *3*, în formă de U, la care este sudat un tub îngust terminat cu o pâlnie *5* și prevăzut cu un

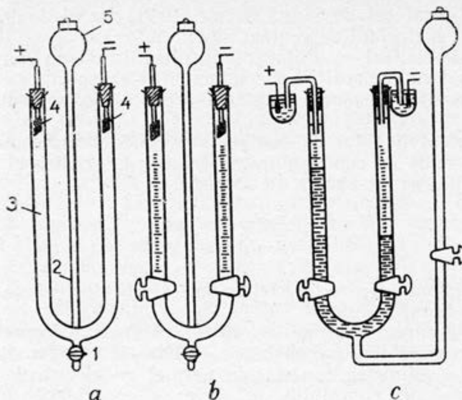


Fig. IV.43. Aparate de macroelectroforeză (metoda interfeţei mobile)): *a* — aparatul Burton; *b* — aparatul Cohen; *c* — aparatul tip Ceaikovski

robinet *1*. Ţinând robinetul *1* închis, în tubul îngust *2* se toarnă o cantitate mică de sol, după care, prin întredeschiderea atentă a robinetului *1*, canalul acestuia se umple cu sol, astfel încât în canal să nu rămână bule de aer şi ca solul să nu pătrundă în partea inferioară a tubului în formă de U. Apoi robinetul *1* se închide şi tubul *2* se umple prin pâlnia *5* cu sol. Tubul *3* se umple cu lichidul de contact până la jumătatea înălţimii braţelor. Aparatul se fixează pe stativ şi, deschizând cu atenţie robinetul *1*, se introduce încet în tubul *3* soluţia coloidală, care împinge lichidul de contact în sus. Astfel în tubul *3* se obţine o suprafaţă de separaţie netă între sol şi lichidul de contact. În lichidul de contact se introduc electrozi de platină *4* uniţi cu o sursă de curent continuu. Apoi în unul din braţele tubului *3* se observă viteza de coborâre a suprafeţei de separaţie dintre solul colorat şi lichidul de contact. Mai frecvent se utilizează aparatul Cohen (figura IV.43, *b*), prevăzut cu două robinete, ceea ce uşurează umplerea aparatului şi menţinerea unei suprafeţe de separaţie nete între sol şi lichidul de contact. Spre deosebire de aparatele *a* şi *b* din figura IV.43, în aparatul *c* din aceeaşi figură, în ambele braţe ale tubului U se cufundă extremităţile a 2 tuburi umplute cu un gel de agar-agar, saturat cu clorură de potasiu. În 2 pahare mici se toarnă soluţie de sulfat de cupru şi se cufundă electrozi de cupru, legaţi cu o sursă de curent electric continuu, şi extremităţile opuse ale tuburilor cu agar-agar. Astfel se înlătură polarizarea electrozilor şi curenţii de convecţie care apar datorită faptului că lichidul din mijlocul tubului venit în contact cu electrozii la trecerea curentului electric se încălzeşte

mai puternic decât cel de lângă perete. Prin efectul Joule, interfaţa dintre sol şi lichidul de contact devine difuză.

Ca lichid de contact se utilizează un ultrafiltrat sau centrifugat ori un alt lichid cu compoziţia şi conductibilitatea specifică $\varkappa$, apropiate de compoziţia şi conductibilitatea specifică $\varkappa_0$ a mediului de dispersie.

In cazul când lichidul de contact are conductivitatea $\varkappa_0$, care se deosebeşte mult de conductivitatea solului $\varkappa$, gradientul de potenţial al solului se va evalua cu formula:

$$H = \frac{E}{\frac{\varkappa}{\varkappa_0}(l - l_i) + l_i} \qquad \text{(IV.184)}$$

unde l_i este distanţa dintre interfeţele sol—lichid de contact, măsurată prin interiorul solului.

Ca sursă de curent continuu se utilizează un transformator sau o baterie de acumulatoare cu tensiunea de 100—150 V. Tensiunea se măsoară cu un voltmetru conectat în paralel cu electrozii. Pentru controlul intensităţii curentului, în serie se conectează un miliampermetru.

Lucrarea 15

Determinarea potenţialului electrocinetic al solului de hidroxid feric prin metoda electroforetică

Scopul lucrării: determinarea potenţialului electrocinetic prin metoda electroforetică (metoda interfeţei mobile); modificarea lui în prezenţa electroliţilor.

Utilajul, materialele şi reactivii: aparat de macroelectroforeză, o sursă de curent continuu, voltmetru, cronometru, flacoane, pipete, pâlnie, 250 ml sol de hidroxid feric dializat, soluţie HCl (0,2 mol/l), soluţie Na_2SO_4 (0,01 mol/l), soluţie KOH (0,2 mol/l), hârtie de filtru.

Modul de lucru şi interpretarea datelor

Aparatul de macroelectroforeză în prealabil se spală cu amestec cromic şi apă distilată, după care se usucă.

Se utilizează solul de hidroxid feric preparat şi dializat în modul descris în lucrarea IV.11.

In 4 flacoane numerotate se toarnă câte 50 ml sol dializat şi se adaugă o anumită cantitate de electrolit:

Flaconul 1	1 ml soluţie HCl (0,2 mol/l)
Flaconul 2	1 ml soluţie HCl (0,2 mol/l) + 1 ml soluţie Na_2SO_4 (0,01 mol/l)

Flaconul 3 0,4 ml soluţie KOH (0,2 mol/l)
Flaconul 4 0,4 ml soluţie KOH (0,2 mol/l) + 1 ml soluţie Na_2SO_4 (0,01 mol/l)

In următoarele 4 flacoane (5—8) în mod analogic se prepară lichidele de contact, adăugând aceleaşi cantităţi de electrolit la 50 ml de apă distilată. Apoi aparatul de electroforeză se umple cu soluţiile obţinute şi, respectiv, cu lichidele de contact (solul din flaconul 1 cu lichidul de contact din flaconul 5 etc.). Inainte de a începe experienţa, se notează poziţia interfeţei sol—lichid de contact îm ambele braţe ale tubului în formă de U. Apoi electrozii se conectează la o sursă de curent continuu şi se notează timpul. După anumite intervale de timp, înregistrate cu ajutorul cronometrului, se notează distanţele respective h la care se coboară interfaţa sol—lichid de contact. Măsurările se fac pentru solul dializat, utilizând ca lichid de contact apa distilată, şi pentru solurile din flacoanele 1—4 utilizând lichidele de contact respective din flacoanele 5—8.

Cu formula $u=\frac{h}{t}$ [m/s] se determină viteza electroforetică pentru diferite intervale de timp şi se evaluează mărimea ei medie pentru fiecare sol. Apoi se calculează mobilitatea electroforetică u_0 şi potenţialul electrocinetic ξ respectiv cu formulele (IV.181) şi (IV.180). Mersul electroforezei se urmăreşte timp de 30—40 min. Rezultatele măsurărilor şi ale calculelor pentru fiecare sol se introduc în tabel.

Nr. flaconului	Concentraţia electrolitului din sol, mol/l	Gradientul de potenţial H, V/m	Distanţa h la care se deplasează limita sol—lichid de contact, m	t, s	u, m/s,	u_0, $\frac{m^2}{sV}$	ξ, V

Se explică rezultatele obţinute.

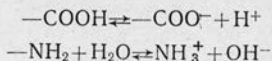
Lucrarea 16

Determinarea punctului izoelectric al gelatinei

Scopul lucrării: determinarea punctului izoelectric al gelatinei în baza variaţiei viscozităţii şi turbidităţii cu pH-ul soluţiilor.

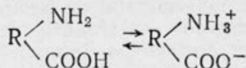
Utilajul, materialele şi reactivii: pH-metru, fotocolorimetru, cronometru, viscozimetru Ostwald, flacoane, pipete, soluţie de gelatină 0,75—1%, soluţie HCl (0,05 mol/l), soluţie KOH (0,01 mol/l), alcool etilic.

Moleculele de proteină conţin atât grupe carboxil, cât şi grupe aminice şi disociază în soluţii apoase ca acizi şi ca baze:



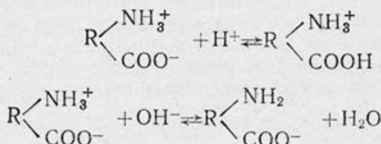
$$-COOH \rightleftarrows -COO^- + H^+$$
$$-NH_2 + H_2O \rightleftarrows NH_3^+ + OH^-$$

In soluţiile aminoacizilor are loc trecerea protonului de la grupa acidă $-COOH$ la grupa bazică $-NH_2$ şi se formează amfiioni:



$$R\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown COOH \end{matrix} \rightleftarrows R\begin{matrix} \diagup NH_3^+ \\ \diagdown COO^- \end{matrix}$$

Aceşti ioni bipolari reacţionează cu acizii şi bazele conform reacţiilor:



$$R\begin{matrix} \diagup NH_3^+ \\ \diagdown COO^- \end{matrix} + H^+ \rightleftarrows R\begin{matrix} \diagup NH_3^+ \\ \diagdown COOH \end{matrix}$$

$$R\begin{matrix} \diagup NH_3^+ \\ \diagdown COO^- \end{matrix} + OH^- \rightleftarrows R\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown COO^- \end{matrix} + H_2O$$

In punctul izoelectric al aminoacizilor concentraţia particulelor încărcate pozitiv este egală cu concentraţia particulelor încărcate negativ: $[^+NH_3RCOOH] = [NH_2RCOO^-]$. Notând prin K_a constanta de disociere acidă şi prin K_b constanta de disociere bazică, concentraţia ionilor de hidrogen în punctul izoelectric se va exprima cu formula:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} K_{H_2O}}, \qquad (IV.185)$$

unde K_{H_2O} este produsul ionic al apei.

Macromoleculele polielectroliţilor amfoteri proteinele schematic exprimate prin formula $HONH_3-R-COOH$ în soluţii se încarcă negativ sau pozitiv, în funcţie de numărul grupelor funcţionale acide şi bazice şi de valorile constantelor de disociere ale acestora. O proteină acidă la dizolvare transmite în soluţie un număr de ioni de hidrogen mai mare decât numărul ionilor de hidroxil, formând un pH acid, şi în consecinţă se încarcă cu sarcină negativă (numărul sarcinilor negative $-COO^-$ de pe suprafaţa macroionului fiind mai mare decât numărul sarcinilor pozitive $-NH_3^+$). La adăugarea unui acid tare disocierea grupelor acide $-COOH$ scade, iar a grupelor bazice $-NH_3OH$ creşte şi numărul sarcinilor negative $-COO^-$ se micşorează, egalându-se în p. i. cu numărul sarcinilor pozitive $-NH_3^+$. Deci p. i. al proteinelor acide se află la un pH acid mai mic decât pH-ul obţinut la dizolvarea proteinei acide. Adăugarea în continuare a acidului conduce la schimbarea semnului sarcinii macroionului. La un pH<p. i. pe suprafaţa macroionului predomină grupele pozitive $-NH_3^+$. Adăugarea unei baze intensifică disocierea grupelor funcţionale acide. In consecinţă se măreşte numărul sarcinilor negative ale macroionului. Raţionamente analogice pu-

tem face şi în cazul proteinelor bazice la dizolvarea cărora în apă se obţine un pH bazic. Proteina bazică se încarcă în soluţie cu sarcini pozitive datorită grupelor $—NH_3^+$, care predomină pe suprafaţa macroionului, şi la adăugarea unei baze numărul sarcinilor pozitive scade, egalându-se cu numărul sarcinilor negative la un pH=p. i. situat mai sus de pH=7 şi mai sus decât pH-ul obţinut la dizolvarea proteinei bazice în apă. Adăugarea în continuare a unei baze va schimba semnul sarcinii macroionului de la pozitiv la negativ.

În p. i. proteina lipsită de sarcină se strânge în ghem, iar soluţia respectivă este nestabilă şi coagulează, caracterizându-se cu o turbiditate maximă. Viscozitatea soluţiei de proteină în punctul izoelectric este minimă. La un pH mai mic sau mai mare decât p. i. macroionul proteinei încărcat cu sarcini pozitive sau negative, în urma repulsiei electrostatice, îşi va schimba configuraţia. Ghemul poliamfolitic se desface şi soluţia de proteină devine mai stabilă, turbiditatea scade, iar viscozitatea creşte. Cantităţile mari de acid tare sau bază alcalină blochează disocierea grupelor funcţionale şi macroionul se strânge iarăşi în ghem. De aceea curba $\eta=f(\text{pH})$ se caracterizează prin mai multe puncte extremale. Adăugarea unui solvent organic într-o soluţie de proteină datorită efectului de deshidratare şi micşorare a constantei dielectrice conduce la micşorarea solubilităţii proteinei şi în soluţie se produce o tulburare, intensitatea ei fiind maximă în p. i.

Modul de lucru şi interpretarea datelor

Punctul izoelectric al gelatinei se determină prin măsurarea turbidităţii (sau observarea vizuală a gradului de tulburare a soluţiilor) şi prin măsurarea viscozităţii acestora în funcţie de pH.

Se prepară în prealabil 200 ml soluţie de gelatină 0,75—1%. După îmbibarea gelatinei în apă distilată, amestecul se încălzeşte pe baie de apă la 50°C până la dizolvarea completă.

1. În 9 flacoane numerotate (1—9) se introduc câte 10 ml soluţie de gelatină filtrată (0,75% sau 1%), după care se adaugă soluţiile HCl (0,005 mol/l), KOH (0,01 mol/l) şi apă distilată în următoarele proporţii:

Nr. flaconului	V_{HCl}, ml	V_{KOH}, ml	V_{H_2O}, ml
1	10	—	—
2	4	—	6
3	1	—	9
4	0,5	—	9,5
5	—	—	10
6	—	1	9
7	—	3	7
8	—	6	4
9	—	10	—

Se măsoară pH-ul soluțiilor obținute inițial, după scara de 14 unități ale pH-ului, apoi după scara de 3 unități ale pH-ului. După fiecare măsurare electrozii și paharul în care se face măsurarea pH-ului se clătesc bine cu apă distilată. Apoi se măsoară cu ajutorul fotocolorimetrului densitatea optică a soluțiilor pentru filtrul de lumină nr. 2 ($\lambda=364$ nm), utilizând cuva cu grosimea de 3 cm, conform metodicii descrise în lucrarea 1 cap. II. 2. Turbiditatea soluțiilor se determină cu formula (IV.165). Rezultatele se trec într-un tabel de forma:

Nr. flaconului	pH-ul soluției	Densitatea optică D	Turbiditatea τ, cm^{-1}

În baza datelor obținute se trasează curba $\tau=f(pH)$. Punctul izoelectric va fi dat de valoarea pH-ului corespunzătoare turbidității maxime.

2. La adăugarea unui solvent organic în soluțiile de gelatină cu diferite valori ale pH-ului, apare o tulburare vizibilă, care permite determinarea p. i. Pentru aceasta în 8 eprubete se toarnă HCl (0,05 mol/l), KOH (0,01 mol/l), apă în proporțiile indicate în tabelul ce urmează și câte 4 ml soluție de gelatină 0,75%. Amestecul se agită, după care în fiecare eprubetă se adaugă câte 4 ml de alcool etilic sau acetonă și iarăși se agită. Peste un anumit interval de timp în eprubete apare o tulburare. Utilizând scara de 5 grade, se notează gradul de tulburare al soluțiilor în fiecare eprubetă. Gradul maxim de tulburare 5 se observă în soluția cu valoarea pH-ului corespunzătoare p. i. al gelatinei.

Datele se introduc în tabel.

Nr. flaconului	V_{HCl}, ml	V_{KOH}, ml	V_{H_2O}, ml	Volumul soluției de gelatină, ml	$V_{C_2H_5OH}$, ml	pH	Gradul de tulburare
1	3	—	4,0	4	4		
2	1,5	—	5,5	4	4		
3	0,75	—	6,25	4	4		
4	0,3	—	6,7	4	4		
5	0,15	—	6,85	4	4		
6	—	—	7,0	4	4		
7	—	1	6,0	4	4		
8	—	2	5,0	4	4		

3. Pentru a determina punctul izoelectric prin măsurarea viscozității, în 7 flacoane (2—8) se introduc câte 10 ml soluție filtrată de gelatină 0,75% sau 1%, după care se adaugă soluții HCl (0,05 mol/l), KOH (0,01 mol/l) și apă în proporțiile indicate în tabelul ce urmează (în flaconul 1 se toarnă numai apă distilată). Se măsoară pH-ul soluțiilor mai întâi după scara de 14 unități ale pH-ului, apoi după scara de 3 unități ale pH-ului, clătind bine cu

apă distilată după fiecare măsurare electrozii și paharul în care se introduc electrozii. Apoi se măsoară viscozitatea relativă a soluțiilor de gelatină, utilizând viscozimetrul Ostwald (vezi cap. IV.11.2).

Viscozitatea relativă η_r se evaluează cu formula:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t\rho}{t_0\rho_0}, \qquad (IV.186)$$

unde: η și η_0 — viscozitățile soluției și apei distilate; t și t_0 — timpurile de curgere a volumului de soluție și, respectiv, de apă cuprins între cotele viscozimetrului; ρ și ρ_0 — densitățile respective. Pentru soluții diluate $\rho \cong \rho_0$ și formula de calcul devine:

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \qquad (IV.187)$$

Rezultatele experimentale se trec într-un tabel de forma:

Nr. flaconului	Volumul soluției de gelatină, ml	V_{HCl}, ml	V_{KOH}, ml	V_{H_2O}, ml	pH	t, s	η_r
1	10	—	—	20			
2	10	10	—	—			
3	10	6	—	4			
4	10	2	—	8			
5	10	0,5	—	9,5			
6	10	—	—	10			
7	10	—	2	8			
8	10	—	5	5			

În baza datelor obținute se trasează curba $\eta_r = f(\text{pH})$ și se determină punctul izoelectric al gelatinei dat de valoarea pH-ului care corespunde mărimii minime a viscozității.

Capitolul IV.8

STABILITATEA ȘI DISTRUGEREA SISTEMELOR DISPERSE

IV.8.1. Bazele teoriei contemporane DLVO a coagulării

Posedând un surplus de energie liberă superficială, sistemele coloidale sunt termodinamic instabile. Ele pot fi distruse atât prin mărirea gradului de dispersie (prin dispersare cu formarea disper-

siilor moleculare), cât şi prin micşorarea gradului de dispersie prin agregarea particulelor cu formarea unui sistem macroeterogen. Conform ecuaţiei lui Thomson (IV.31), ca urmare a proceselor de distilare şi recristalizare izotermă, are loc un proces spontan de micşorare a gradului de dispersie şi a suprafeţei interfazice de separaţie.

Particulele coloidale se află într-o continuă mişcare şi ciocnirea lor poate duce la procesul de contopire a particulelor în agregate tot mai mari, care se termină cu precipitarea fazei disperse şi se numeşte coagulare.

După N. Peskov, sistemele coloidale se caracterizează prin stabilitate cinetică şi agregativă. Proprietatea particulelor dispersoidului de a se menţine în stare suspendată fără a sedimenta este numită stabilitate cinetică. Ea se manifestă în sistemele coloidale cu grad înalt de dispersie. Proprietatea particulelor dispersoidului de a se opune agregării este numită stabilitate agregativă. Stabilitatea agregativă este determinată în fond de existenţa la suprafaţa particulelor a stratului dublu electric şi a stratului de adsorbţie sau de solvatare, care asigură particulelor repulsie electrostatică ori le stabilizează prin acţiunea peliculelor superficiale protectoare.

În funcţie de natura peliculelor superficiale sistemele coloidale au o durată de existenţă mai mică sau mai mare, deci se caracterizează printr-o coagulare lentă sau rapidă. În orice sol cu timpul are loc un proces spontan latent de micşorare a numărului particulelor de dispersoid, proces numit îmbătrânire, deci efectul coagulării nu poate fi oprit complet niciodată. În consecinţă, stabilitatea sistemelor coloidale este de natură cinetică.

Dacă coagularea are loc când particulele se ciocnesc drept urmare a mişcării browniene, ea se numeşte pericinetică şi se desfăşoară într-un timp îndelungat. Coagularea provocată de acţiunea factorilor exteriori (agitare mecanică puternică, variaţia bruscă a temperaturii, forţă centrifugală, acţiunea curentului electric, a ultrasunetului, a energiei radiante, a electroliţilor etc.) este numită coagulare ortocinetică. Ea este mai rapidă decât cea pericinetică.

Conform teoriei cinetice a coagulării elaborate de către Smoluhowski, viteza procesului de coagulare rapidă a unui sistem monodispers cu particule sferice este dată de ecuaţia unui proces bimolecular prin relaţia:

$$-\frac{d\nu}{dt} = K_r \nu^2 \qquad \text{(IV.187)}$$

unde: K_r — constanta de viteză a procesului coagulării rapide egale cu $4\pi AD$, unde: D — coeficientul de difuzie; A — distanţa dintre centrele particulelor necesară pentru ca forţele de coeziune să ducă la contopirea lor. Coagularea rapidă are loc atunci când între particule nu intervin forţe de repulsie şi toate ciocnirile duc la agregare. Coagularea rapidă este vizibilă (sistemul devine tot mai opalescent) şi se termină prin separarea solului în două faze macroscopice. Coagularea solului care prezintă o anumită stabili-

tate, determinată de existenţa unei bariere energetice de respingere, se transformă într-o coagulare lentă. Valoarea constantei de viteză a procesului coagulării lente K va fi dată de relaţia:

$$K = K_r P e^{-E_{max}/RT} \qquad \text{(IV.188)}$$

unde: P — factorul steric; E_{max} — energia de interacţiune dintre particule, egală cu înălţimea barierei de energie a curbei variaţiei energiei de interacţiune dintre particule cu distanţa dintre particule $E = f(h)$.

Evident că atunci când $P = 1$ şi $E = 0$, coagularea lentă se va transforma în coagulare rapidă. Stabilitatea agregativă este caracteristică perioadei coagulării lente, când nu toate ciocnirile dintre particule sunt urmate de agregare. Existenţa unei bariere de energie între particulele care se ciocnesc determină coagularea lentă.

Stabilitatea solilor este datorată atât factorilor termodinamici, cât şi celor cinetici. Acţiunea factorilor termodinamici contribuie la micşorarea tensiunii superficiale, la mărirea entropiei sistemului şi a barierei potenţiale de energie. Factorii cinetici de stabilitate acţionează în direcţia micşorării vitezei de ciocnire a particulelor.

Stabilitatea agregativă a sistemului coloidal liofob este determinată, în temei, de către factorul electrostatic de natură termodinamică, care constă în micşorarea tensiunii superficiale ca urmare a formării SDE. Sarcinile de acelaşi semn ale particulelor coloidale împiedică agregarea lor prin ciocnire, iar mărirea potenţialului electrocinetic ξ conduce la majorarea forţelor de repulsie electrostatică dintre particule. Solurile îşi pierd stabilitatea şi coagulează la o valoare critică a potenţialului ξ diferită de zero ($\xi_{cr} \approx 30$ mV), când repulsia electrostatică nu este mare şi între particule intervine atracţia prin forţe van der Waals.

Stabilitatea solilor liofili este determinată, în fond, de factorul de solvatare de natură termodinamică. Formarea straturilor de solvatare conduce la micşorarea tensiunii superficiale şi liofilizarea suprafeţei particulelor, stabilizând sistemul coloidal.

Conform considerentelor termodinamice, tendinţa particulelor fazei disperse spre o distribuţie uniformă este însoţită de majorarea entropiei sistemului şi ca urmare factorul entropic determină stabilitatea sistemelor disperse.

Un alt factor de stabilitate a sistemelor coloidale este cel structural-mecanic de natură cinetică, care constă în formarea pe suprafaţa particulelor a peliculelor superficiale protejatoare, distrugerea cărora necesită energie şi timp. În tratarea problemei stabilităţii sistemelor coloidale un rol important are factorul hidrodinamic de natură cinetică, care determină viteza de micşare a particulelor în funcţie de viscozitatea mediului de dispersie, de diferenţa densităţilor fazei disperse şi a mediului de dispersie, de temperatură etc.

Coagularea solilor liofobi, după cum s-a menţionat mai sus, poate fi provocată prin modificarea factorilor externi, în special prin

adăugarea electrolitului. La adăugarea electrolitului, de regulă, rolul coagulant îl are ionul de semn contrar sarcinii particulei coloidale. Efectul electrolitului se caracterizează prin prag de coagulare γ, numit şi concentraţie critică de coagulare (CCC), care reprezintă concentraţia minimă de electrolit necesară pentru a provoca coagularea evidentă a unui sol liofob. Mărimea inversă a pragului de coagulare se numeşte capacitate de coagulare a electrolitului. Pragul de coagulare este o caracteristică relativă a stabilităţii solului, fiind funcţie de concentraţia solului şi metoda de determinare, de aceea, de regulă, se indică condiţiile la care se fac măsurările respective.

Conform regulii empirice Schulze-Hardy, numită şi regula valenţei, atunci când valenţa ionilor creşte în progresie aritmetică, pragurile de coagulare scad, aproximativ, în progresie geometrică.

Pentru explicarea fenomenului de coagulare au fost emise diverse teorii. Tratarea actuală a problemei stabilităţii sistemelor coloidale se face în baza teoriei moderne «DLVO» (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek). Studiind rolul straturilor subţiri în modificarea proprietăţilor mecanice ale solidelor, B. V. Derjaguin şi colaboratorii săi au demonstrat că subţierea lor dă naştere unei «presiuni de despicare», datorată excesului de energie liberă, formată pe seama energiei de umectare. Diferenţa dintre presiunea lichidului care constituie pelicula şi a lichidului de volum ne va da presiunea de despicare, care poate avea valori pozitive sau negative.

Sunt cunoscute 4 componente ale presiunii de despicare: 1. electrostatică a forţelor repulsive, care implică un aport pozitiv la presiunea de despicare şi se manifestă la apropierea particulelor cu aceeaşi sarcină; 2. moleculară, determinată de energia atractivă tip van der Waals (interacţiune London), care implică un aport negativ în presiunea de despicare; 3. adsorbtivă, care apare în urma suprapunerii straturilor de adsorbţie, a măririi concentraţiei şi intensificării osmosei în direcţia peliculei şi implică un aport pozitiv în presiunea de despicare; 4. structurală, determinată de formarea straturilor superficiale protectoare.

Forţele atractive sunt aditive şi de «bătaie scurtă», însă ecranizându-se greu, se manifestă la o distanţă mai mare de circa 10^{-6} m, pe când repulsia electrostatică apare la distanţe mici, de ordinul grosimii straturilor difuze, ca urmare a deformării reciproce ale acestora. Conform teoriei DLVO, stabilitatea dispersiilor liofobe este determinată de balanţa dintre forţele de repulsie electrostatică şi forţele de atracţie van der Waals dintre particule.

Energia totală de interacţiune a două plăci (particule) reprezintă suma energiei de repulsie E_r şi celei de atracţie E_a:

$$E = E_r + E_a \qquad \text{(IV.189)}$$

În cazul valorilor mari ale potenţialelor electrice şi ale distanţelor dintre particule energia totală de interacţiune este corelată cu distanţa h prin relaţia:

$$E = \frac{64\,CRT}{\varkappa}\,\gamma^2 e^{-\varkappa h} - \frac{A}{12\pi h^2} \qquad \text{(IV.190)}$$

unde: C — concentrația contraionilor în mediul de dispersie; γ — o constantă determinată de valoarea φ_δ; $\varkappa$ — inversul grosimii stratului difuz Gouy; A — constanta lui Hammaker (constanta forțelor atractive van der Waals).

Reprezentând grafic variația sumei energiilor de repulsie E_r și de atracție E_a cu distanța dintre particule (figura IV.44), se obține o curbă $E=f(h)$, ce prezintă un maxim la o distanță $h \approx 1/\varkappa$ (figura IV.44). În conformitate cu ecuația (IV.190), E_r scade mai abrupt (exponențial) cu distanța $h(E_r \sim e^{-\varkappa h})$ în comparație cu $E_a(E_a \sim h^{-2})$. În consecință, la distanțe mari, termenul atractiv îl depășește pe cel electrostatic ($E_a > E_r$) și energia totală de interacțiune este negativă. Pe curba globală apare un minim secundar (al doilea). Agregarea particulelor în minimul secundar are loc, în temei, pentru particulele anizodiametrice cu potențiale electrice mici și constante Hammaker mari și conduce la formarea structurilor nestabile tixotropice, care în urma unei acțiuni mecanice trec în stare de sol. La distanțe mici ($h \approx 1/\varkappa$) forțele electrostatice depășesc pe cele atractive și energia totală este pozitivă, deci între particule apare repulsie. Dacă particulele posedă energie cinetică necesară pentru depășirea barierei de energie E_{max}, ele vor cădea în «groapa de potențial» — primul minim al curbei globale $E=f(h)$. Deci, la distanțe foarte mici ($h < 1/\varkappa$) forțele atractive iarăși le depășesc pe cele repulsive și ciocnirea dintre particule duce la coagulare.

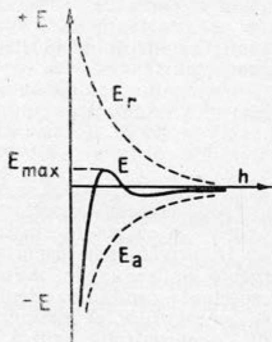


Fig. IV.44. Energia de interacțiune dintre două particule coloidale în funcție de distanță; E_r — energia de repulsie; E_a — energia de atracție; E — energia totală.

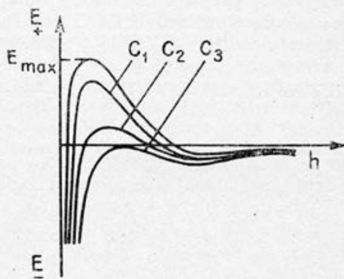


Fig. IV.45. Curba energiei de interacțiune dintre două particule coloidale în funcție de concentrația electrolitului coagulant: $C_1 < C_2 < C_3 = \text{CCC}$

In concepţia actuală, conform teoriei DLVO, acţiunea electrolitului coagulant se interpretează în modul următor (figura IV.45): la creşterea concentraţiei electrolitului curba globală a energiei de interacţiune dintre particulele coloidale coboară şi la o anumită concentraţie C_3=CCC se află sub abscisă, ceea ce înseamnă că nu mai există repulsie între particule şi orice ciocnire este urmată de coagulare. Procesul coagulării cu electroliţi se caracterizează prin 2 cazuri limită: 1) coagularea de neutralizare; 2) coagularea de concentrare. Coagularea de neutralizare se realizează pentru solii caracterizaţi printr-o valoare mică a potenţialului φ. Sub acţiunea ionilor coagulanţi determinanţi de potenţial sarcina particulelor se neutralizează, cauzând micşorarea forţelor de repulsie electrostatică.

Coagularea de concentrare se observă, de obicei, în cazul solilor caracterizaţi printr-o valoare mare a potenţialului φ şi se produce în urma «comprimării» stratului difuz Gouy. In cazul coagulării de concentrare, conform teoriei DLVO, relaţia dintre concentraţia critică de coagulare şi sarcina ionului coagulant are forma:

$$CCC = C\frac{\varepsilon (RT)^5}{A^2 e^6 z^6} \tag{IV.191}$$

unde C — o constantă care slab depinde de asimetria electrolitului; e — sarcina electronului; ε — permitivitatea soluţiei; RT — energia mişcării termice a unei particule; z — sarcina contraionului; A — constanta lui Hammaker. Relaţia (IV.191) constituie o argumentare teoretică a regulii valenţei. In cazul coagulării de neutralizare teoria DLVO denotă micşorarea exponentului sarcinii z a contraionului din ecuaţia (IV.191) până la valoarea 2.

In cazul coagulării cu ioni mono-, bi- şi trivalenţi, dacă admitem valoarea unitară a CCC pentru ionii coagulanţi monovalenţi, conform ecuaţiei (IV.191), obţinem raportul:

$$CCC(I):CCC(II):CCC(III) = 1:\frac{1}{2^6}:\frac{1}{3^6} = 1:\frac{1}{64}:\frac{1}{729} = 729:11:1 \tag{IV.192}$$

Compararea datelor experimentale cu relaţia (IV.192) indică o concordanţă satisfăcătoare. Pentru solul As_2S_3, conform cercetărilor efectuate de Schulze şi Freundlich, pragurile de coagulare ale ionilor mono-, bi- şi trivalenţi se găsesc în următoarele raporturi: 350:11:1 şi, respectiv, 531:74:1. Divergenţa dintre datele obţinute de diferiţi autori se explică prin nerespectarea condiţiilor identice de obţinere a solilor şi de determinare a pragurilor de coagulare.

In corespundere cu relaţia (IV.191), concentraţia critică de coagulare depinde de sarcina ionului coagulant şi nu depinde de natura acestuia. Cu toate acestea, a fost evidenţiată o dependenţă a capacităţii de coagulare de dimensiunile şi gradul de hidratare ale ionilor, redată prin următoarele serii liotrope (serii Hofmeister) pentru cationi şi anioni monovalenţi:

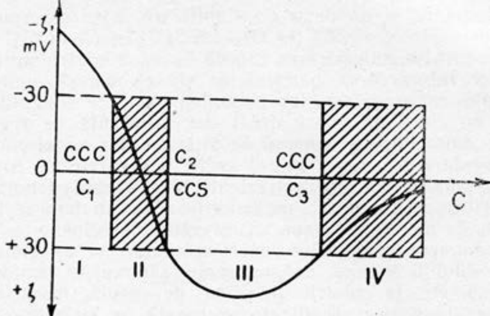
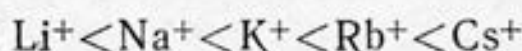


Fig. IV.46. Coagulare dublă



$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$$

și



$$Cl^- < Br^- < I^-.$$

Capacitatea de coagulare la ionii de aceeași valență scade o dată cu gradul de hidratare și crește o dată cu volumul ionilor și capacitatea lor de adsorbție.

Coagularea cu ioni polivalenți (Fe^{3+}, Al^{3+}, Th^{4+}) este însoțită de inversarea sarcinilor particulelor coloidale. La adăugarea ionilor polivalenți cu sarcină opusă particulelor coloidale, potențialul electrocinetic ξ se micșorează atingând la concentrația C_1 a electrolitului valoarea critică ξ_{cr} (figura IV.46). In intervalul de concentrații C_1—C_2 cationii polivalenți coagulanți se adsorb pe suprafața particulei coloidale, neutralizând sarcina particulei ($\xi=0$). Adăugarea în continuare a contraionilor polivalenți într-o cantitate supraechivalentă conduce la reîncărcarea particulei și la restabilirea unui nou strat dublu electric. Mărimile potențialului electrocinetic cuprinse între valorile $-\xi_{cr}$ și $+\xi_{cr}$ nu conferă repulsie între particulele coloidale și solul coagulează, deci intervalul concentrațiilor C_1—C_2 ale electrolitului coagulant constituie domeniul de coagulare. În intervalul de concentrații C_2—C_3 ale electrolitului coagulant (domeniul de stabilizare) la majorarea concentrației electrolitului valoarea pozitivă a potențialului electrocinetic crește, conferind particulelor stabilitate agregativă. Ca urmare a creșterii energiei repulsive dintre particule, are loc procesul invers coagulării, numit peptizare. Concentrația C_2 a contraionilor polivalenți, la care solul devine stabil prin inversarea sarcinii, se numește concentrație critică de stabilizare (CCS). Mărirea în continuare a concentrației electrolitului ($C>C_3$) conduce la comprimarea SDE și micșorarea potențialului ξ, urmată de o coagulare de concentrare (domeniul de coagulare). Astfel, ca rezultat al acțiunii ionilor polivalenți sunt atestate două praguri

de coagulare și un prag de stabilizare, care corespund respectiv concentrațiilor $C_1 = CCC(\text{I})$ $C_3 = CCC(\text{II})$ și $C_2 = CCS$.

Deseori, la introducerea rapidă în sol a contraionilor polivalenți are loc reîncărcarea particulelor și se observă numai al doilea domeniu de coagulare, iar al doilea prag de coagulare are o valoare cu mult mai mare decât cea prevăzută de regula valenței. Drept consecință, fenomenul de alternanță a zonelor de stabilizare și coagulare s-a numit inițial «serii neregulate de coagulare».

Coagularea cu ioni polivalenți hidrolizabili denotă dependența pragurilor de coagulare de valorile pH-ului, temperaturii, concentrației, de modul de preparare și vârsta solului.

Adăugarea compușilor macromoleculari și a coloizilor de asociație solubili în apă, ca proteinele, săpunurile, amidonul și derivații săi etc. la coloizii hidrofobi, de regulă, mărește stabilitatea acestora. Acțiunea stabilizatoare constă în formarea pe suprafața particulelor a peliculelor protectoare de o elasticitate și viscozitate ridicată, cât și în liofilizarea suprafeței particulelor. Întrucât lungimea macromoleculei e de circa zece ori mai mare decât diametrul particulelor coloidale, acestea vor adera adsorbtiv la macromolecule, formând agregate în formă de lanțuri. Astfel ia naștere o rețea spațială care împiedică ciocnirea dintre particule. Capacitatea protectoare a polimerului se exprimă empiric prin indicele de protecție S, care reprezintă cantitatea de protector exprimată în grame, necesară pentru stabilizarea unei unități de volum de soluție coloidală și se evaluează cu formula:

$$S = \frac{C_p V_p}{V} \text{ (g/l)} \qquad \text{(IV.193)}$$

unde: C_p — concentrația soluției substanței protectoare, g/l; V_p — volumul soluției substanței protectoare, l, necesar pentru stabilizarea volumului V, l, de sol.

Lucrarea 17

Determinarea concentrației critice de coagulare a unui sol liofob și stabilizarea lui cu substanțe macromoleculare

Scopul lucrării: determinarea concentrației critice de coagulare a unui sol de hidroxid feric cu contraioni mono-, bi- și trivalenți; verificarea concordanței datelor obținute cu regula Schulze-Hardy, stabilizarea solului de hidroxid feric cu gelatină și determinarea indicelui de protecție al gelatinei față de solul respectiv.

Utilajul, materialele și reactivii: fotoelectrocolorimetru, reșou, baie de apă, flacon, eprubete, biurete și pipete gradate, soluție saturată de $FeCl_3$, soluții KCl (3 mol/l), K_2SO_4 (0,05 mol/l), $K_3[Fe(CN)_6]$ (0,005 mol/l), de gelatină (0,01—0,05%).

Modul de lucru și interpretarea datelor

Procesul de coagulare poate fi studiat prin metoda vizuală, observând apariția tulburării în urma adăugării electrolitului coagulant, sau prin metoda turbidimetrică.

Metoda vizuală

În prealabil se prepară 400 ml sol de hidroxid feric prin reacția de hidroliză (vezi lucrarea IV.11). Concentrația critică de coagulare se determină prin adăugarea la sol a următoarelor soluții: KCl (3 mol/l); K_2SO_4 (0,05 mol/l); $K_3Fe(CN)_6$ (0,005 mol/l).

În 6 eprubete se toarnă, din biuretă, conform proporțiilor indicate în tabel, volume diferite de electrolit coagulant, după care se completează cu apă distilată până la 5 ml. În fiecare eprubetă se adaugă cu pipeta câte 5 ml sol de hidroxid feric, se agită de câteva ori și se așază într-un stativ. După o oră, fiecare eprubetă se examinează pe un fond deschis și se notează cu semnul «+» existența coagulării evidente, iar cu semnul «—» absența coagulării. Eprubeta nr. 1 servește ca etalon de comparare pentru toate seriile de măsurări. Din datele obținute poate fi calculată mărimea aproximativă a CCC. Pentru a obține o valoare mai precisă a CCC, se recomandă efectuarea seriei a doua de măsurări, astfel încât concentrațiile electrolitului coagulant să fie cuprinse între concentrația critică de coagulare aproximativă și cea precedentă (cea mai mare concentrație a electrolitului care nu a provocat coagularea).

Pentru obținerea rezultatelor și mai precise, se efectuează a treia serie de măsurări, conform tabelelor:

Prima serie

Numărul eprubetei	1	2	3	4	5	6
Volumul soluției 3 mol/l KCl, ml	0	1	2	3	4	5
Volumul apei, ml	5	4	3	2	1	0
Volumul solului, ml	5	5	5	5	5	5
Rezultatele observațiilor	—	—	—	+	+	+

Seria a doua

Numărul eprubetei	1	2	3	4	5	6
Volumul soluției 3 mol/l KCl, ml	2	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0
Volumul apei, ml	3	2,8	2,6	2,4	2,2	2
Volumul solului, ml	5	5	5	5	5	5
Rezultatele observațiilor	—	—	—	—	+	+

Seria a treia

Numărul eprubetei	1	2	3	4	5
Volumul soluţiei 3 mol/l KCl, ml	2,6	2,65	2,7	2,75	2,8
Volumul apei, ml	2,4	2,35	2,3	2,25	2,2
Volumul solului, ml	5	5	5	5	5
Rezultatele observaţiilor	—	—	—	+	+

Concentraţia critică de coagulare se calculează în baza măsurărilor seriei a treia cu formula:

$$CCC = \frac{CV_{el}}{V_{sol}} \qquad (IV.194)$$

unde: C — concentraţia soluţiei de electrolit; V_{el} — volumul soluţiei de electrolit; V_{sol} — volumul solului.

De exemplu, în seria a treia de măsurări, coagularea a avut loc între valorile 2,7 ml şi 2,75 ml ale electrolitului coagulant, de aceea V_{el} se va considera media aritmetică a acestor valori.

La evaluarea CCC, trebuie să se ţină seama şi de diluţia solului cu soluţia sării, astfel:

$$CCC = \frac{3 \cdot 2{,}72}{10} = 0{,}816 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)$$

Pentru electroliţii coagulanţi K_2SO_4 şi $K_3[Fe(CN)_6]$ se efectuează, de asemenea, 3 serii de măsurări şi se evaluează concentraţiile critice de coagulare. Apoi se determină raportul concentraţiilor critice de coagulare cu KCl, K_2SO_4, $K_3[Fe(CN)_6]$ şi se verifică regula Schulze-Hardy. Se trag concluzii.

Pentru a studia acţiunea protectoare a gelatinei asupra solului de hidroxid feric, în prealabil se prepară 100 ml soluţie 0,05% gelatină. După îmbibarea gelatinei în apă distilată timp de 20—30 min, amestecul se încălzeşte pe baia de apă la temperatura de 50°C, până la dizolvarea completă a gelatinei.

În 10 eprubete se toarnă, conform tabelului, câte 5 ml soluţie coloidală de hidroxid feric, soluţie 0,05% gelatină, un volum de soluţie K_2SO_4 (0,05 mol/l), care corespunde concentraţiei critice de coagulare şi apă distilată, astfel încât volumul total al soluţiei în fiecare eprubetă să fie egal cu 10 ml. Soluţia de electrolit se adaugă peste 15 min după introducerea gelatinei în sol.

Nr. eprubetei	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volumul solului, ml										
Volumul soluţiei de gelatină, ml										
Volumul apei, ml (Se completează cu apă distilată până la 10 ml, ţinând cont de volumul solului, soluţiei de gelatină şi de electrolit)										
Volumul soluţiei K_2SO_4										

Peste 3—5 min se notează cu semnul «+» existenţa coagulării şi cu semnul «—» absenţa acesteia. Cu formula (IV.193) se calculează indicele de protecţie S, g/l, al gelatinei faţă de solul hidroxidului feric, utilizând volumul minim al soluţiei de gelatină V_p, care împiedică coagularea solului.

Metoda fotoelectrocolorimetrică

Deoarece în urma coagulării dimensiunile particulelor dispersoidului se măresc, procesul este însoţit de intensificarea difuziei de lumină şi deci de majorarea densităţii optice D şi a turbidităţii.

Ţinând cont de faptul că solul hidroxidului feric este colorat şi absoarbe lumină, măsurările optice se efectuează utilizând filtrul de lumină roşu cu lungimea de undă a luminii incidente λ=620—625 nm.

Pentru determinarea CCC a solului de hidroxid feric cu electroliţii coagulanţi KCl, K_2SO_4, $K_3[Fe(CN)_6]$, în 10 eprubete se introduc câte 5 ml sol de hidroxid feric, apă şi electrolit în proporţiile pe care le veţi indica în tabel, astfel încât volumul total al soluţiei să fie egal cu 10 ml.

Nr. eprubetei	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volumul solului, ml Volumul apei, ml Volumul electrolitului, ml										

Electrolitul coagulant se adaugă cu 2 min înaintea măsurărilor fotocolorimetrice. Se măsoară densitatea optică (metodica măsurării vezi în lucrarea 1, cap. II.2) şi cu formula

$$\tau = \frac{2{,}3\,D}{l}$$

se evaluează turbiditatea.

Datele se introduc într-un tabel de forma:

Volumul electrolitului coagulant, ml	KCl		K_2SO_4		$K_3[Fe(CN)_6]$	
	D	τ, cm^{-1}	D	τ, cm^{-1}	D	τ, cm^{-1}

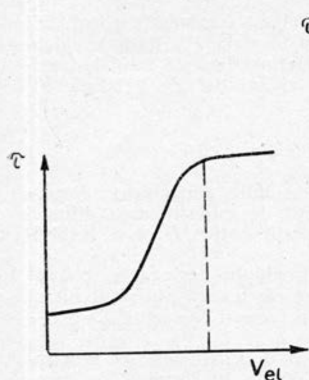


Fig. IV.47. Variaţia turbidităţii cu volumul electrolitului coagulant

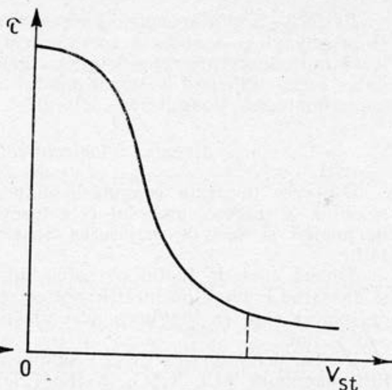


Fig. IV.48. Variaţia turbidităţii cu volumul soluţiei stabilizatorului

Apoi se trasează curba variaţiei τ a turbidităţii o dată cu volumul sau concentraţia electrolitului (figura IV.47)

Din graficele obţinute se determină volumul minim al electrolitului V_{el}, la care turbiditatea atinge valoarea maximă şi cu formula (IV.194) se evaluează concentraţia critică de coagulare CCC pentru fiecare electrolit coagulant. Considerând pragul de coagulare cu $K_3[Fe(CN)_6]$ egal cu unitatea, se calculează raportul concentraţiilor critice de coagulare cu KCl, K_2SO_4, $K_3[Fe(CN)_6]$, comparând cu cel obţinut teoretic (vezi ecuaţia IV.192)).

Pentru a studia acţiunea protectoare a gelatinei asupra solului de hidroxid feric, prin metoda fotoelectrocolorimetrică se prepară aceeaşi serie de soluţii ca în cazul aplicării metodei vizuale, respectând indicaţiile recomandate. In 10 eprubete se toarnă, conform indicaţiilor din tabel, câte 5 ml soluţie coloidală de hidroxid feric, soluţie 0,5% gelatină, începând de la 0,5 ml şi mărind treptat volumul cu 0,25 sau 0,5 ml (conform experienţei preventive), un volum de electrolit care corespunde CCC determinate prin metoda fotocolorimetrică în aceleaşi condiţii (aceeaşi diluţie a solului iniţial) şi apă distilată, astfel încât volumul total al soluţiei în fiecare eprubetă să fie egal cu 10 ml. Electrolitul se adaugă peste 15 min după introducerea gelatinei în sol. Densitatea optică a soluţiilor obţinute se măsoară la 2 min după adăugarea electrolitului coagulant, apoi cu formula

$$\tau = \frac{2,3D}{l}$$

se determină turbiditatea. Valorile D şi τ se introduc într-un tabel de forma:

Nr. eprubetei	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Volumul solului, ml										
Volumul soluției de gelatină, ml										
Volumul apei, ml	Se completează cu apă distilată până la 10 ml, ținând cont de volumul solului, soluției de gelatină și de electrolit									
Volumul soluției de K_2SO_4 care corespunde CCC, ml										
D										
τ, cm^{-1}										

Se trasează curba variației turbidității cu volumul soluției de gelatină (figura IV.48)

Din grafic se determină volumul minim V_p al soluției de gelatină pentru care soluția coloidală nu coagulează și cu formula (IV.193) se determină indicele de protecție al gelatinei față de solul de hidroxid feric.

Lucrarea 18

Studierea fenomenului coagulării duble (serii neregulate de coagulare) prin metoda fotoelectrocolorimetrică

Scopul lucrării: determinarea regiunilor de coagulare și de stabilizare ale solului de iodură de argint la adăugarea electrolitului coagulant, care conține cation polivalent.

Utilajul, materialele și reactivii: fotoelectrocolorimetru, flacoane, eprubete, biurete și pipete gradate, soluții: $AgNO_3$ ($1\cdot10^{-4}$ mol/l), KI ($4\cdot10^{-4}$ mol/l), $Al(NO_3)_3$ ($2{,}1\times\times10^{-5}$ mol/l; $2{,}1\cdot10^{-4}$ mol/l; $2{,}1\cdot10^{-3}$ mol/l; $2{,}1\cdot10^{-2}$ mol/l) sau $Al_2(SO_4)_3$ ($1{,}05\cdot10^{-5}$ mol/l; $1{,}05\cdot10^{-4}$ mol/l; $1{,}05\cdot10^{-3}$ mol/l; $1{,}05\times\times10^{-2}$ mol/l).

Modul de lucru și interpretarea datelor

În 20 eprubete se introduc, în proporțiile și ordinea indicată în tabel, soluție de $Al(NO_3)_3$ sau $Al_2(SO_4)_3$ cu concentrația indicată, apă distilată, 10 ml soluție $AgNO_3$ ($1\cdot10^{-4}$ mol/l) și 10 ml

soluție KI ($4 \cdot 10^{-4}$ mol/l). Soluțiile se agită bine și, folosind filtrul de lumină albastru, se măsoară densitatea optică peste 10 min după adăugarea soluției de KI. Cu formula

$$\tau = \frac{2{,}3\,D}{l}$$

se evaluează turbiditatea. Datele se introduc în tabel:

Nr. eprubetei	Volumul soluției de $Al(NO_3)_3$, ml	Concentrația inițială a soluției de $Al(NO_3)_3$, mol/l	V_{H_2O}, ml	Volumul soluției de $AgNO_3$, ml	Volumul soluției de KI, ml	Concentrația soluției de $Al(NO_3)_3$ în sol, mol/l	$\lg C_{Al(NO_3)_3}$	D	τ, cm^{-1}
1	0,0	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$	1,0	10	10	0,0			
2	0,4	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$	0,6	10	10	$4 \cdot 10^{-7}$			
3	0,6	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$	0,4	10	10	$6 \cdot 10^{-7}$			
4	0,8	$2{,}1 \cdot 10^{-5}$	0,2	10	10	$8 \cdot 10^{-7}$			
5	0,1	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	0,9	10	10	$1 \cdot 10^{-6}$			
6	0,2	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	0,8	10	10	$2 \cdot 10^{-6}$			
7	0,3	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	0,7	10	10	$3 \cdot 10^{-6}$			
8	0,5	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	0,5	10	10	$5 \cdot 10^{-6}$			
9	0,8	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	0,2	10	10	$8 \cdot 10^{-6}$			
10	1,0	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	0,0	10	10	$1 \cdot 10^{-5}$			
11	0,2	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	0,8	10	10	$2 \cdot 10^{-5}$			
12	0,3	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	0,7	10	10	$3 \cdot 10^{-5}$			
13	0,5	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	0,5	10	10	$5 \cdot 10^{-5}$			
14	0,8	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	0,2	10	10	$8 \cdot 10^{-5}$			
15	1,0	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	0,1	10	10	$1 \cdot 10^{-4}$			
16	0,2	$2{,}1 \cdot 10^{-2}$	0,8	10	10	$2 \cdot 10^{-4}$			
17	0,3	$2{,}1 \cdot 10^{-2}$	0,7	10	10	$3 \cdot 10^{-4}$			
18	0,5	$2{,}1 \cdot 10^{-2}$	0,5	10	10	$5 \cdot 10^{-4}$			
19	0,8	$2{,}1 \cdot 10^{-2}$	0,2	10	10	$8 \cdot 10^{-4}$			
20	1,0	$2{,}1 \cdot 10^{-2}$	0,0	10	10	$1 \cdot 10^{-3}$			

Datele obținute se exprimă sub forma unei curbe a relației dintre densitatea optică și logaritmul concentrației electrolitului coagulant (figura IV.49).

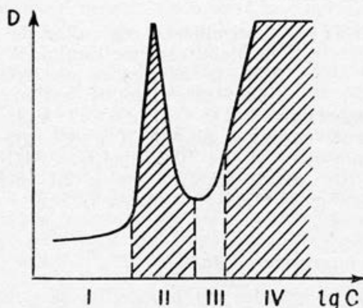


Fig. IV.49. Determinarea domeniilor de coagulare și stabilizare prin măsurarea densității optice

În domeniul I al figurii IV.49 solul este stabil și densitatea optică are o valoare mică. La creșterea concentrației $Al(NO_3)_3$ peste concentrația critică de coagulare CCC (domeniul I) are loc coagularea (domeniul II), la creșterea ulterioară a concentrației electrolitului coagulant domeniul II de coagulare este înlocuit de domeniul III de stabilizare, care, la rândul său, la concentrații mult mai mari de $Al(NO_3)_3$ se transformă într-un domeniu nou de coagulare (IV).

Inversarea sarcinii particulelor coloidale negative ale solului de AgI cu săruri de aluminiu la un pH<4,5 se datorește adsorbției ionilor Al^{3+}, iar la un pH>5 ionilor hidrolizați cu structura $Al_8(OH)_2^{4+}$ și altor specii ionice obținute în urma hidrolizei $Al(NO_3)_3$ la pH-uri mari.

Din graficul obținut se determină 2 concentrații critice de coagulare — CCC (I) și CCC (II) — și o concentrație critică de stabilizare CCS. Se trag concluzii.

Capitolul IV.9

SISTEME MICROETEROGENE

Emulsiile și spumele aparțin sistemelor coloidale cu dispersie inferioară ($D=10^5$—10^7 m^{-1}) și sunt cunoscute sub denumirea de sisteme microeterogene (sau pseudocoloizi), iar cele tipice coloidale sub denumirea de ultramicroeterogene.

IV.9.1. Emulsii

Emulsiile sunt sisteme microeterogene constituite din două lichide nemiscibile sau slab miscibile, dintre care unul — faza dispersă — este dispersat sub formă de picături fine în altul — mediul de dispersie —, care reprezintă faza continuă.

Conform polarității fazei disperse și a mediului de dispersie, emulsiile se clasifică în: directe de tipul ulei în apă (U/A) și indirecte de tipul apă în ulei (A/U).

Stabilirea tipului emulsiei se poate efectua prin diferite metode. Astfel tipul direct de emulsie (U/A) posedă o conductibilitate electrică mai mare decât tipul indirect (A/U), mediul dispers polar fiind mai conductibil decât cel nepolar. Aplicarea coloranților selectivi solubili în faza dispersă sau în mediul de dispersie și examinarea emulsiei la microscop, de asemenea, ne permit să distingem tipul emulsiei. Metoda amestecării este un procedeu de identificare a

tipului emulsiei care se reduce la apropierea pe o lamelă microscopică a unei picături de emulsie cu o picătură de apă: contopirea picăturilor va avea loc în cazul emulsiei directe (U/A), pentru care mediul de dispersie este polar.

Conform concentrației fazei disperse, emulsiile se clasifică în: diluate, concentrate și gelatinoase. În emulsiile diluate faza dispersă ocupă nu mai mult de 0,1% din volumul total. Aceste emulsii au proprietăți comune cu soluțiile coloidale liofobe, diametrul particulelor sferice a fazei disperse fiind de dimensiune coloidală. Emulsiile diluate se pot obține spontan în absența unui agent de emulsionare și sunt suficient de stabile în prezența unui electrolit.

În emulsiile concentrate, faza dispersă constituie $\leqslant 74\%$ din volumul total al sistemului. În cazul unui sistem concentrat monodispers aranjamentul cel mai compact al picăturilor fazei disperse are loc atunci când fiecare picătură este înconjurată cu alte 12. Atunci când valoarea fracției de volum a fazei disperse este mai mare de 74% și poate atinge 99,7%, se obțin emulsiile gelatinoase. În acest caz picăturile fazei disperse se deformează reciproc, transformându-se în poliedre, separate prin pelicule subțiri ale mediului de dispersie. Se formează astfel o structură celulară de «fagure», care posedă proprietăți mecanice similare cu ale gelurilor.

Emulsiile concentrate și gelatinoase sunt stabile numai în prezența emulsionantului.

Emulsiile se obțin prin dispersarea mecanică a unui lichid în altul în dispozitive numite omogenizatoare sau prin utilizarea ultrasunetului. Pentru a micșora energia interfacială, în sistem se adaugă al treilea component stabilizant — emulsionantul. Natura emulsionantului determină nu numai stabilitatea, ci și tipul emulsiei. În calitate de emulsionanți se pot utiliza săpunurile și alți agenți activi de suprafață ca substanțele macromoleculare, pulberile cu grad înalt de dispersie.

De regulă, emulsionantul care se dizolvă mai bine în mediul polar față de cel nepolar stabilizează emulsiile directe (U/A) și invers. Aranjarea moleculelor substanțelor tensioactive pe suprafața particulelor fazei disperse cauzează micșorarea tensiunii superficiale interfaciale și este redată în figura IV.50.

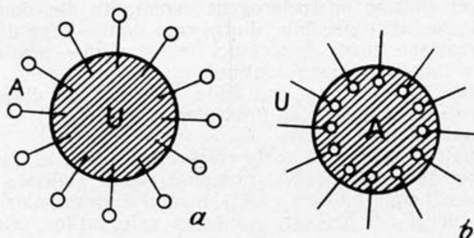


Fig. IV.50. Schema emulsiilor stabilizate de tip U/A (*a*) și A/U (*b*)

Evident, tendinţa de a forma particule disperse sferice o va avea acel lichid, în care emulsionantul este mai puţin solubil şi care are deci o tensiune superficială mai mare.

Moleculele bipolare (amfifile) ale emulsionantului în dependenţă de contribuţia părţii hidrofile şi celei hidrofobe (lipofile), conform balanţei hidrofile-lipofile (BHL) a moleculei, pot stabiliza atât emulsiile directe, cât şi cele indirecte. Emulsionanţii emulsiilor directe (U/A) se caracterizează cu o hidrofilie mai pronunţată. Creşterea lungimii catenei de hidrocarbură măreşte lipofilia (hidrofobia) moleculei tensioactive şi într-un anumit domeniu al BHL moleculele emulsionantului vor stabiliza emulsiile inverse (A/U). Astfel, emulsionanţii hidrofili care au o afinitate mai mare fără de mediul polar vor stabiliza emulsiile directe (U/A) şi invers, emulsionanţii hidrofobi cu afinitate mai mare faţă de mediul nepolar vor stabiliza emulsiile inverse (A/U). Atunci când în molecula difilă predomină contribuţia hidrofilă (sau hidrofobă), substanţa se va dizolva preferenţial respectiv în mediul polar (sau nepolar) şi nu se va acumula la graniţa interfacială.

In cazul emulsionanţilor solizi, particulele de pulbere hidrofilă sau hidrofobă se repartizează pe suprafaţa picăturilor fazei disperse şi ca urmare lichidul care umectează mai bine pulberea devine mediu de dispersie (fig. IV.51).

Stabilitatea emulsiilor este determinată de mai mulţi factori. In cazul emulsiilor directe (U/A), adsorbţia substanţelor tensioactive ionogene la interfaţa celor două lichide conduce la formarea stratului dublu electric şi stabilitatea emulsiei este determinată de factorul electrostatic. Totodată, hidratarea suprafeţei picăturilor prin intermediul grupărilor polare ale emulsionantului conduce la stabilizarea emulsiei prin factorul de solvatare, care creează şi o presiune de despicare la interfaţa lichid—lichid. Stabilitatea emulsiilor concentrate şi gelatinoase de ambele tipuri este determinată de acţiunea protectoare a filmelor superficiale cu proprietăţi vâscoelastice şi rezistenţă mecanică (factorul structural-mecanic de stabilizare este abordat în lucrările lui Rehbinder şi Derjaguin).

Emulsiile indirecte sunt stabilizate de factorul entropic care se manifestă prin adsorbţia la interfaţa lichid—lichid a substanţelor tensioactive cu catene lungi, ce exercită o mişcare microbrowniană.

Existenţa factorilor de stabilizare face ciocnirea dintre picăturile fazei disperse cvasielastică şi împiedică contopirea (coalescen-

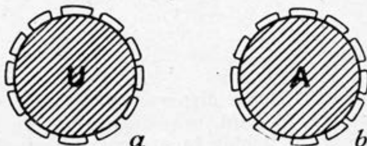


Fig. IV.51. Schema emulsiilor stabilizate cu emulsionanţi solizi hidrofili (*a*) şi hidrofobi (*b*)

ța) lor. Coalescența este un fenomen de contopire a particulelor mici sferice în particule mai mari, de asemenea sferice, și în final conduce la spargerea emulsiei, adică la separarea lichidelor.

În emulsiile directe densitatea fazei disperse este mai mică decât densitatea mediului. Astfel, în urma alipirii (floculării) picăturilor, faza dispersă se ridică la suprafață, fenomen numit ecremare. Procesul de floculare precedă procesul de coalescență. În flocule particulele fazei disperse sunt separate între ele prin pelicule și numai ruperea lor provoacă fenomenul de coalescență.

Viteza procesului de coalescență este o mărime care determină stabilitatea emulsiei. De fapt, în procesul de emulsionare totdeauna se formează ambele tipuri de emulsii, însă se obține final emulsia pentru care viteza de coalescență este mai mică.

Un fenomen specific emulsiilor este inversarea fazelor prin acțiunea emulsionanților sau prin metode mecanice (agitare, centrifugare). Astfel, dacă la o emulsie directă (U/A) stabilizată cu oleat de sodiu se vor adăuga câteva picături soluție diluată de clorură de calciu, oleatul de calciu format va cauza inversarea fazelor, stabilizând emulsia inversă (A/U). În prezența emulsionantului nou (oleatul de calciu) viteza de coalescență a emulsiei directe crește, particulele fazei disperse se contopsc, deformându-se și formând pelicule care, încorporând picături ale mediului de dispersie al emulsiei inițiale, îl transformă în fază dispersă.

Atât inversarea, emulsionarea, cât și desemulsionarea (spargerea) emulsiilor sunt determinate de către raportul dintre vitezele de coalescență ale emulsiilor directe și inverse, spargerea emulsiei având loc atunci când ambele viteze de coalescență sunt mari.

Emulsiile au o utilizare largă în tehnică, industria alimentară, textilă, cosmetică, farmaceutică etc.

Spargerea emulsiilor se face prin diferite metode: coagularea cu electroliți în cazul emulsiilor directe (U/A), agitarea, sedimentarea centrifugală, precipitarea electroforetică, trecerea emulsiei prin filtre care se umectează cu mediul de dispersie, adăugarea substanțelor chimice, variația pH-ului, care cauzează denaturarea sau desorbția emulsionantului, mărind viteza de coalescență.

IV.9.2. Spume

Spumele reprezintă sisteme disperse concentrate de gaze în lichide. Ele se formează, în fond, prin dispersarea în urma agitării sau barbotării gazului în lichide în prezența substanțelor tensioactive, denumite spumanți. Inițial se formează sisteme corpusculare, în care bulele de gaz sferice sunt dispersate în mediul de dispersie

lichid. Astfel de sisteme se numesc, de obicei, emulsii gazoase. Treptat, datorită densității mici a fazei disperse, bulele gazoase în urma floculării se ridică, așezându-se în straturi și deformându-se reciproc, și dau naștere unei structuri coerente poliedrice compuse dintr-o rețea de pelicule lichide, în ochiurile căreia se găsește gazul. Această spumă se mai numește statică, spre deosebire de cea dinamică, care se obține la barbotarea continuă a gazului în lichid, când bulele de gaz sparte se înlocuiesc mereu cu cele noi.

Spumanții reprezintă substanțe tensioactive micromoleculare, coloidale sau macromoleculare, ca alcoolii, acizii grași, fenolii, aminele, săpunurile, proteinele și alte substanțe macromoleculare solubile în apă.

Stabilitatea spumei depinde de natura și concentrația spumantului, de viscozitatea mediului de dispersie și prezența electrolitului, de pH-ul mediului de dispersie și de temperatură. Acțiunea stabilizatoare a spumantului se reduce la micșorarea tensiunii interfazice și formarea peliculelor protectoare.

Deoarece spumele se distrug în temei ca urmare a drenajului (scurgerii) lichidului din interiorul peliculelor, stabilitatea spumelor este de natură cinetică, iar rolul spumantului în mare măsură este de a reduce drenajul lichidului.

Structura spumelor poliedrice este determinată de legile geometrice ale lui Plateau, care se bazează pe principiul energiei libere minime. Conform legilor lui Plateau, trei pelicule de spumă, numite «bordurile lui Plateau», se întâlnesc pe o muchie, formând între ele unghiuri egale de 120° (figura IV.52), iar în interiorul spumei într-un punct se pot întâlni numai patru muchii sub unghiuri egale de 109°47′. In baza acestor legi cea mai probabilă structură a celulelor spumelor statice reprezintă poliedre ce au forma dodecaedrului pentagonal. Suprafața peliculelor în cazul dat nu este curbată și spuma posedă o stabilitate maximă.

Datorită suprafeței concave, în regiunea *x*, unde se întâlnesc peliculele lamelare, acționează o presiune capilară negativă, pe când în regiunea *y* cu suprafața plană presiunea capilară este nulă (figura IV.52). Astfel sub influența diferenței presiunii hidrostatice a lichidului în regiunile *y* și *x*, egală cu presiunea capilară p_c ($p_c = p_y - p_x$), lichidul se scurge din regiunea *y* în regiunea *x*, cauzând subțierea peliculelor. Utilizarea ca spumanți a săpunurilor

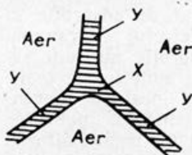


Fig. IV.52. Bordurile lui Plateau.

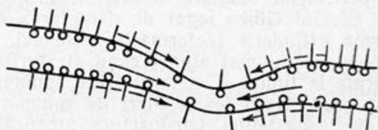


Fig. IV.53. Schema elasticității și curgerii superficiale.

şi substanţelor macromoleculare, care au capacitatea de a forma pelicule protectoare geliforme, împiedică drenajul lichidului, mărind stabilitatea spumei. Aranjarea orientată a moleculelor spumantului în pelicula protectoare duce la mărirea viscozităţii superficiale şi în interiorul peliculei. Acest efect se intensifică o dată cu subţierea peliculei, justificând stabilitatea înaltă a peliculelor foarte subţiri.

Conform teoriei lui Derjaguin, subţierea peliculelor este împiedicată de presiunea de despicare, care este cauzată în special de repulsia electrostatică dintre ambele părţi ale peliculei încărcate cu aceeaşi sarcină.

Subţierea peliculelor este cauzată şi de procesul de distilare izotermă, în urma căruia lichidul din regiunea y se evaporă şi se condensează în regiunea x (fig. IV.52).

Distrugerea spumei mai poate fi cauzată de difuzia gazului prin peliculele lichide din bulele mici, cu exces de presiune capilară, în cele mari. Astfel, bulele mici se micşorează, iar cele mari cresc, contribuind la spargerea spumei.

Efectului presiunii capilare şi drenajului lichidului prin muchiile (canalele) Plateau-Gibbs i se opune elasticitatea superficială (efectul Gibbs) şi scurgerea superficială, care implică transportul lichidului spre locul deformării locale (efectul Marangoni). Aceşti trei factori (drenajul lichidului, efectul Gibbs, efectul Marangoni), care determină stabilitatea spumelor şi sunt într-o interdependenţă, se examinează împreună, iar acţiunea lor în concepţia actuală poartă denumirea de efect Plateau-Marangoni-Gibbs (PMG).

Efectul Gibbs interpretează stabilitatea spumei din punctul de vedere al elasticităţii superficiale: la extinderea spumei concentraţia substanţei tensioactive scade, cauzând majorarea tensiunii superficiale, mărind astfel elasticitatea peliculei (fig. IV.53). Tensiunea superficială se manifestă ca o energie liberă, care acţionează în direcţia reducerii suprafeţei şi se opune forţelor deformatoare.

Efectul Marangoni este, de asemenea, legat de variaţia tensiunii superficiale la extinderea peliculelor, urmată de micşorarea locală a concentraţiei spumantului şi apariţia presiunii bidimensionale, care cauzează curgerea filmului şi concomitent a straturilor subiacente de lichid, contribuind la reumplerea cu lichid a peliculelor subţiate în urma deformării (figura IV.53).

Efectul Gibbs legat de dereglarea echilibrului de adsorbţie în urma extinderii (deformării) peliculei, cât şi efectul Marangoni acţionează numai atunci când straturile de adsorbţie nu sunt saturate la limită şi concentraţiile spumantului nu sunt foarte mari. La concentraţii foarte mari de spumant variaţia locală a concentraţiei substanţei tensioactive provocată de extinderea peliculei, precum şi elasticitatea locală, dispar imediat în urma difuziei rapide a moleculelor de spumant din interiorul peliculei la suprafaţă.

Proprietăţile principale ale spumelor sunt dispersivitatea, sta-

bilitatea, presiunea capilară negativă în canalele Plateau-Gibbs, coeficientul de multiplicitate exprimat prin raportul dintre volumul spumei şi volumul soluţiei consumate pentru formarea acesteia.

Stabilitatea spumei se caracterizează prin timpul de menţinere a unei bule, a unei pelicule sau a unui volum de spumă.

Spumele se folosesc pe scară largă în industria alimentară, farmaceutică, în tehnică la separarea mineralelor utile prin procesul de flotaţie, la stingerea incendiilor etc.

Problema spargerii spumelor nedorite în procesele de fabricare a săpunului, zahărului etc. se rezolvă prin adăugarea unor substanţe tensioactive (spărgători), care se adsorb la interfaţa lichid-gaz şi micşorează proprietăţile elastice ale peliculei protectoare.

Lucrarea 19

Prepararea şi inversarea emulsiilor

Scopul lucrării: obţinerea emulsiei de benzen în apă, inversarea ei, identificarea tipului de emulsie.

Utilajul, materialele şi reactivii: microscop cu instalaţie de iluminare, lamele microscopice, eprubete, benzen, sudan(III), albastru de metilen, soluţie 3% oleat de sodiu, soluţie 2% clorură de calciu.

Oleatul de sodiu este uşor solubil în apă şi slab solubil în lichidele nepolare, de aceea provoacă emulsionarea benzenului în apă şi obţinerea emulsiei directe de tipul U/A. Pentru emulsiile inverse de tipul A/U ca emulsionanţi pot servi săpunurile de calciu, magneziu, zinc etc. care sunt greu solubile în apă şi uşor solubile în mediul nepolar. Astfel, adăugarea soluţiei de clorură de calciu în emulsia de benzen în apă datorită formării oleatului de calciu provoacă inversarea ei în emulsie inversă de apă în benzen. Introducând în emulsie colorantul sudan(III), solubil în benzen, sau albastru de metilen, solubil în apă, şi examinând emulsia la microscop, sau utilizând metoda amestecării, este uşor a determina tipul emulsiei.

Modul de lucru şi interpretarea datelor

Intr-o eprubetă se toarnă 2—3 ml de benzen colorat cu sudan(III), după care se adaugă acelaşi volum de apă, se astupă eprubeta cu dop de plută şi se agită energic. Emulsia obţinută este nestabilă şi cu timpul se stratifică. Pe urmă în aceeaşi eprubetă se adaugă 2—3 ml soluţie 3% oleat de sodiu sau alt emulsionant hidrofil indicat de profesor şi eprubeta iarăşi se agită. Se va obţine o emulsie directă de benzen în apă. Examinând la microscop o picătură de emulsie aşezată pe o lamelă microscopică, se determi-

nă ce s-a colorat — picăturile sau mediul de dispersie (faza continuă).

Identificarea se face și prin metoda amestecării. În acest scop, pe o lamelă microscopică se pune o picătură de emulsie și o picătură de apă. Inclinând lamela, picăturile se aduc în atingere. Contopirea lor este un indiciu că apa este mediul de dispersie al emulsiei examinate.

Se toarnă apoi în aceeași eprubetă 2—3 ml soluție 2% clorură de calciu și 2—3 ml benzen și eprubeta iarăși se agită. Se examinează la microscop o picătură din emulsia obținută, pentru a demonstra inversarea emulsiei inițiale. În cazul dat, mediul de dispersie al emulsiei va fi colorat în roșu, ceea ce demonstrează obținerea emulsiei indirecte de apă în benzen. Se pune apoi o picătură de emulsie obținută pe o lamelă microscopică. Alături se pune o picătură de benzen. Contopirea picăturilor denotă că mediul de dispersie al emulsiei respective este benzenul.

Dacă vom folosi ca colorant albastrul de metilen, vom ține cont de faptul că el este solubil în apă.

Imaginile microscopice ale emulsiei de apă în benzen și de benzen în apă se vor reprezenta hașurând regiunea fazei nepolare. Se va reda schema repartiției moleculelor de emulsionant pe suprafața picăturilor emulsiei directe și inverse, reprezentând molecula de oleat de sodiu printr-un cerculeț și o linie (O—), iar cea de oleat de calciu printr-un cerculeț și două linii (O<). Se trag concluziile respective.

Lucrarea 20

Obținerea emulsiilor concentrate prin metoda agitării mecanice

Scopul lucrării: obținerea emulsiilor concentrate de gaz lampant (sau alt lichid nepolar) în apă și de apă în gaz lampant; determinarea fracției de volum a fazei disperse și a tipului de emulsie.

Utilajul, materialele și reactivii: agitator cu motor, reostat, microscop cu instalație de iluminare, lamele microscopice, stativ, cilindru cu capacitatea de 100 ml, biuretă, pipete, sudan III sau albastru de metilen, gaz lampant, soluție 10% oleat de sodiu, soluție 2 n de NaCl, apă distilată.

Modul de lucru și interpretarea datelor

În cilindru se introduce 1 ml soluție 10% oleat de sodiu. În mijlocul cilindrului se instalează agitatorul cu motor. Agitatorul este confecționat dintr-un tub metalic, pe care sunt fixate fibre rigide. Motorul se leagă la sursa de curent prin reostat, cu ajutorul căruia se reglează viteza de rotație a agitatorului. Apoi din

biuretă se adaugă un volum determinat V_{max} de gaz lampant. În prealabil se determină volumul maxim de gaz lampant V_{max}, care se emulsionează în volumul inițial de emulsionant, fără a forma un strat subțire nemiscibil la suprafața emulsiei.

După ce s-a adăugat tot gazul lampant (V_{max}), emulsia se mai agită timp de 3 min. Se obține o emulsie relativ stabilă de tip U/A. Cunoscând volumul maxim de gaz lampant emulsionat V_{max} și volumul soluției de emulsionant V_e, se determină fracția de volum a fazei disperse:

$$\omega = \frac{V_{max}}{V_{max} + V_e} 100(\%) \qquad \text{(IV.195)}$$

Utilizând metoda colorării (vezi lucrarea IV.19), se va determina tipul emulsiei.

Emulsia inversă de tipul A/U se poate obține în prezența oleatului de sodiu și a unei săruri, care micșorează solubilitatea emulsionantului în apă. Pentru aceasta în cilindru se toarnă 1 ml soluție 10% oleat de sodiu, un volum determinat în prealabil de gaz lampant și de soluție 2n NaCl. Apoi în cilindru se introduce agitatorul și se efectuează agitarea timp de 15 min. Se obține emulsie concentrată de apă în gaz lampant. Prin metoda colorării se determină tipul emulsiei. Se trag concluzii.

Instalația utilizată pentru obținerea emulsiilor concentrate prin metoda agitării mecanice este simplă și poate fi construită în orice laborator. Gradul de dispersie al emulsiei crește la majorarea vitezei de rotație a agitatorului. În modul următor se pot obține emulsii cu grad înalt de dispersie și cu concentrație mare.

Lucrarea 21

Prepararea spumei și studierea stabilității ei

Scopul lucrării: prepararea spumei; studierea stabilității și cineticii de distrugere în funcție de concentrația spumantului.

Utilajul, materialele și reactivii: cronometru, 3 cilindri gradați cu dopuri rodate și capacitatea de 250 ml, balonașe cu capacitatea de 50 ml, 2 pipete de 25 ml, soluție de AAS, apă distilată.

Modul de lucru și interpretarea datelor

În 3 cilindri cu dopuri rodate se toarnă câte 50 ml soluție de oleat de sodiu (sau alt AAS recomandat de profesor) cu concentrațiile C, $C/2$, $C/4$. Soluțiile se agită energic timp de 30 s, se așază pe masa de laborator și se notează volumul inițial al spumei V_{max}. Utilizând cronometrul, se studiază cinetica distrugeriii spumei, notându-se volumul spumei la fiecare 30 s. După 4—5 citiri, interva-

lele de timp se măresc (60 s), întrucât viteza de distrugere a spumei se micșorează în timp. Măsurările se termină când toată spuma a dispărut, notându-se pentru fiecare concentrație de spumant timpul de existență a spumei (timpul în care spuma se distruge definitiv), care și este indice de stabilitate al spumei. Experiența se repetă. Apoi din soluțiile inițiale se prepară, prin diluare, soluții de oleat de sodiu cu concentrațiile $C/8$; $C/16$; $C/32$, se toarnă în cilindri câte 50 ml soluție și se agită intens 30 s. Se măsoară volumul inițial V_{max} al spumelor, apoi variația volumului în timp, efectuând iarăși primele citiri peste 30 s, apoi următoarele, din minut în minut, până la distrugerea completă a spumei. Se înregistrează timpul de existență a spumelor la diferite concentrații de spumant. Datele se introduc într-un tabel de forma:

Timpul, min	c_{AAS}, %											
	C		$C/2$		$C/4$		$C/8$		$C/16$		$C/32$	
	Volumul spumei V, ml											
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
0												
0,5												
0,1												
1,5												
.												
.												
Timpul de existență a spumei t, min												

În baza datelor obținute, se trasează dependențele grafice: $V=f(t)$, $V_{max}=f(C_{AAS})$, $t=f(C_{AAS})$ și se trag concluzii.

Lucrarea 22

Determinarea presiunii capilare în canalele Plateau-Gibbs ale spumei

Scopul lucrării: determinarea presiunii capilare în canalele Plateau-Gibbs ale spumei în funcție de concentrația spumantului și de timp.

Utilajul, materialele și reactivii: instalație pentru măsurarea presiunii capilare în spume, ejector de apă, ci-

lindru cu dop rodat, pahare cu capacitatea de 150 ml, balonaşe, pipete, soluţie de 1% oleat de sodiu ($C_{17}H_{33}COONa$) sau alt AAS, apă distilată.

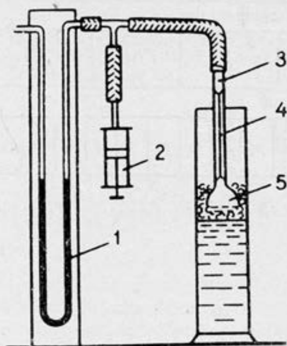


Fig. IV.54. Instalaţie pentru măsurarea presiunii capilare în bordurile lui Plateau

Modul de lucru şi interpretarea datelor

Presiunea capilară negativă în canalele Plateau-Gibbs ale spumei poate fi măsurată cu ajutorul instalaţiei descrise în figura IV.54. Aparatul utilizat este format dintr-un manometru *1* cu lichid manometric—apă, cilindrul cu pompă (seringă) *2*, tubul capilar *4*, sudat cu membrana poroasă *5*. Pe tubul capilar *4* la o înălţime de circa 10 cm de la membrană, se notează un reper 3. Măsurările se fac în modul următor. Tubul *4* se introduce în soluţia spumantului la o adâncime de 0,3—0,5 cm şi cu ajutorul seringii *2* lichidul din tubul capilar se stabileşte la reperul *3*.

La manometru se determină valoarea redusă a presiunii p_0. Apoi paharul cu soluţia de spumant se înlocuieşte prin paharul cu spumă şi tubul *4* cu membrană poroasă *5* se introduce în spumă la o adâncime de 1 cm.

Datorită presiunii capilare negative în canalele Plateau-Gibbs, nivelul lichidului din tubul capilar se coboară. Cu ajutorul seringii se micşorează presiunea în interiorul sistemului şi nivelul lichidului se aduce la poziţia iniţială. La manometru se determină valoarea redusă a presiunii p. Diferenţa $p-p_0=p_c$.

Din soluţia iniţială de spumant cu concentraţia C prin diluare se prepară soluţii cu concentraţiile $C/2$; $C/4$; $C/8$; $C/16$; $C/32$. Din soluţiile obţinute se prepară spume. Utilizând ejectorul de apă, prin soluţiile de spumant se barbotează aer sau se utilizează metoda aplicată în lucrarea IV.21. Pentru fiecare soluţie iniţial se determină presiunea p_0, după care se prepară spuma şi se află p. Valorile p se determină peste diferite intervale de timp, până când se obţine o valoare constantă p_{const} şi maximă, care corespunde subţierii maxime a peliculelor şi curburii maxime a canalelor Plateau-Gibbs. Presiunea capilară de echilibru se va evalua cu formula

$$p_{c,\ const}=p_{const}-p_0$$

Datele obţinute se introduc într-un tabel de forma:

Timpul, min	Concentrația spumantului																	
	C			$C/2$			$C/4$			$C/8$			$C/16$			$C/32$		
	p, mm																	
	p_0	p	p_c	p_0	p	p_c	p_0	p	p_c	p_0	p	p_c	p_0	p	p_c	p_0	p	p_c

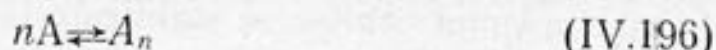
În baza datelor obținute se trasează curbele $p_{c,\,const}=f(C_{AAS})$, $p_c=f(t)$.

Se trag concluzii.

Capitolul IV.10

COLOIZI DE ASOCIAȚIE

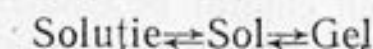
Coloizii de asociație (semicoloizii) reprezintă o clasă de compuși liofili tensioactivi în soluțiile cărora există un echilibru între dispersiile moleculare și micelele coloidale formate spontan în urma fenomenului fizico-chimic de asociere a moleculelor amfifile:



$$nA \rightleftarrows A_n \qquad \text{(IV.196)}$$

unde: A — substanța micromoleculară amfifilă; n — numărul moleculelor asociate într-o micelă coloidală.

Mărirea concentrației substanței A conduce la deplasarea echilibrului (IV.196) spre dreapta și intr-un interval larg de concentrații se stabilește echilibrul:



$$\text{Soluție} \rightleftarrows \text{Sol} \rightleftarrows \text{Gel}$$

caracteristic tuturor coloizilor de asociație.

Substanțele care constituie coloizii de asociație sunt, în primul rând, compuși superficial activi, numiți în tehnică agenți activi de suprafață (AAS), care conțin între 10 și 20 atomi de carbon în catena de hidrocarbură, și substanțe cu proprietăți tensioactive mai slab exprimate ca coloranți, tananți, alcaloizi.

Cei mai cunoscuți reprezentanți ai agenților activi de suprafață sunt săpunurile sau sărurile alcaline ale acizilor grași.

Agenții activi de suprafață se clasifică în două grupe: ionogeni și neionogeni. Agenții activi de suprafață ionogeni se divizează, la rândul lor, în: 1) anionici, cum sunt săpunurile alcaline ale acizilor grași (R—COOMe), alchilsulfații de sodiu ($R—SO_4Na$), alchilsulfonații de sodiu ($R—SO_3Na$), alchilbenzensulfonații de sodiu ($R—C_6H_4—SO_3Na$), etc.; 2) cationici, cum sunt clorhidrații aminelor grase ($R—NH_3Cl$), sărurile cuaternare de amoniu R—

$\overset{+}{N}(CH_3)_3\overset{-}{X}$, sărurile cuaternare de alchildimetilbenzilamoniu $(R—\overset{+}{N}(CH_3)_2—CH_2—C_6H_4—\overset{-}{X}$, sărurile de alchilpiridiniu $[R'NC_5H_5]X$. 3) amfiionici, care posedă atât grupe acide, cât și bazice, ca alchilbetaine $(R'\overset{+}{N}R_2—CH_2—COO^-)$, sulfobetaine $(R')_3\overset{+}{N}—R—CH_2SO_3^-$. Coloizii de asociație neionici sunt polietilenoxizii condensați cu alcoolii superiori $(C_nH_{2n+1}(CH_2—CH_2)_mOH$ (cu punte O între grupele CH_2) sau cu acizii grași, esterii zaharozei, octil- și nonilfenolii etc.

Moleculele agenților activi de suprafață sunt formate dintr-o parte lipofilă (hidrofobă) — catena alchilică sau alchilarilică, și o parte lipofobă (hidrofilă) ionică sau neionică, cum sunt grupele funcționale disociate sau nedisociate.

La concentrații mici (10^{-5}—10^{-3} mol/l) AAS se află în soluție sub formă de dispersie moleculară. Începând cu o anumită concentrație, numită concentrație critică micelară (CCM), are loc formarea micelelor de asociație.

La concentrații mici și moderate ($C > CCM$) moleculele tensioactive, datorită structurii lor amfifile, formează micele sferice de asociație, numite micele Hartley, în care numărul de molecule asociate este de circa 20—100. Formarea lor este determinată de atracția prin forțele de dispersie ale catenelor de hidrocarbură și tendința lor de a micșora suprafața de contact cu mediul polar apos. Ca urmare grupele polare hidrofile se vor concentra pe suprafața micelelor, formând un strat dublu, care apare în urma ionizării grupelor polare ionogene (figura IV.55, *a*).

La concentrații mari moleculele AAS formează micele lamelare (micele Mc Bain) cu catenele de hidrocarbură orientate față în față și spre interior (figura IV.55, *b*). Micelele lamelare au dimensiuni cu mult mai mari ca micelele sferice și la creșterea concentrației AAS se măresc, dând naștere unei structuri geliforme.

O dată cu apariția micelelor de asociație principalele caracteristici fizico-chimice ale sistemului ca tensiunea superficială, conductivitatea electrică, difuzia de lumină, viscozitatea, presiunea os-

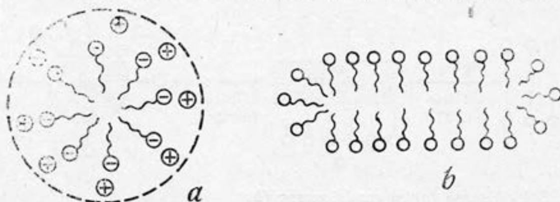


Fig. IV.55. Schema micelelor: sferică (Hartley) (*a*) și lamelară (Mc Bain) (*b*)

motică, prezintă variații bruște, care se utilizează la determinarea experimentală a CCM.

O caracteristică fundamentală a coloizilor de asociație, care depinde de natura acestora, este temperatura, numită punctul lui Krafft, la care are loc variația bruscă a solubilității AAS, astfel încât la o temperatură mai mică decât punctul lui Krafft sistemul își pierde fluiditatea și capătă o consistență eterogenă, vâscoasă, în urma formării unei structuri tridimensionale.

Agenții activi de suprafață neionogeni se caracterizează prin punctul de ceață. Acesta este temperatura minimă mai sus de care sistemul se tulbură și se separă în două faze. Conform părerilor unor autori, apariția tulburării poate fi explicată prin micșorarea hidratării grupelor oxietilenice o dată cu ridicarea temperaturii, care conduce la formarea unui produs hidrofob insolubil.

O proprietate importantă a agenților activi de suprafață este capacitatea de solubilizare. Solubilizarea este un proces de dizolvare în interiorul micelelor de asociație ale unor substanțe nepolare insolubile sau slab solubile în apă. Solubilizarea precedă procesului de emulsionare, care are loc la îndepărtarea impurităților în acțiunea de curățire cu detergenți (figura IV.56).

În procesul de solubilizare, substanțele nepolare se «înglobează» în partea interioară hidrocarbonată a micelei (solubilizare intermicelară). Substanțele bipolare ca alcoolii superiori se intercalează între moleculele AAS, orientându-se cu partea polară spre exterior și formând micele mixte (solubilizare intramicelară). Solubilizarea în soluțiile AAS neionogeni are loc prin repartizarea moleculelor de solubilizat la suprafața micelelor de asociație, între catenele distribuite haotic de hidrocarbură (solubilizare adsorbtivă).

Solubilizarea este un proces lent și echilibrul de solubilizare se stabilește în câteva zile. Agitarea și ridicarea temperaturii măresc viteza procesului de solubilizare.

Stabilirea concentrației minime a unui agent activ de suprafață la care apare fenomenul de solubilizare permite determinarea CCM. Această metodă poate fi aplicată atât pentru compușii tensioactivi ionogeni, cât și neionogeni.

Utilizarea coloranților insolubili sau slab solubili în apă ca substanțe care se solubilizează face posibilă aplicarea metodei spectrofotometrice pentru determinarea CCM.

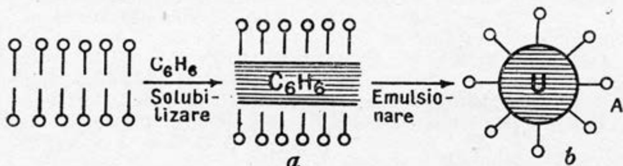


Fig. IV.56. Solubilizarea (*a*) și emulsionarea (*b*)

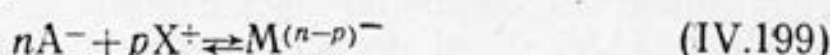
Procesul de formare a micelelor de asociaţie poate fi descris din punct de vedere termodinamic prin aplicarea legii acţiunii maselor. Pentru substanţele tensioactive neionogene, conform echilibrului (vezi relaţia (IV.196)), vom avea:

$$K_M = \frac{[A_n]}{[A]^n} \qquad \text{(IV.197)}$$

Variaţia energiei libere standard ΔG^0_M **de transfer al unui mol de** substanţă tensioactivă din starea moleculară în cea micelară — (IV.196) — se va reda prin relaţia:

$$\Delta G^0_M = -RT \ln K_M/n \qquad \text{(IV.198)}$$

Formarea unei micele ionice în cazul unei substanţe tensioactive anionice se va exprima prin reacţia de echilibru:



$$nA^- + pX^+ \rightleftarrows M^{(n-p)-} \qquad \text{(IV.199)}$$

unde: A^- — anionul tensioactiv; X^+ — contraionii; M — micela; n — numărul de anioni tensioactivi în micelă; p — numărul de contraioni în micelă.

Constanta de echilibru a reacţiei, numită şi constantă de micelizare, pentru (IV.199) va fi:

$$K_M = \frac{a_M}{a^p_{X^+}\, a^n_{A^-}} = \frac{C_M}{C^p_{X^+}\, C^n_{A^-}} \cdot \frac{\gamma_M}{\gamma^p_{X^+}\, \gamma^n_{A^-}} \qquad \text{(IV.200)},$$

unde γ sunt coeficienţii de activitate respectivi. Ţinând cont de relaţia (IV.198), vom avea:

$$\Delta G^0_M = -\frac{RT}{n} \ln C_M + \frac{RT}{n} \ln (C^n_{A^-} \cdot C^p_{X^+}) - $$
$$- \frac{RT}{n} \ln \frac{\gamma_M}{\gamma^n_{A^-}\, \gamma^p_{X^+}} \qquad \text{(IV.201)}$$

Pentru o soluţie infinit diluată cu concentraţie molală egală cu unitatea în ipoteză primul şi ultimul termeni ai ecuaţiei (IV.201) pot fi neglijaţi. Considerând procesul de micelizare posibil într-o soluţie infinit diluată şi ţinând cont că $C_{A^-} = C_{X^+} =$ CCM, ecuaţia (IV.201) va deveni:

$$\Delta G^0_M = \frac{RT}{n} \ln (C^n_{A^-} \cdot C^p_{X^+}) = \frac{RT}{n} \ln (\mathrm{CCM})^{p+n} \qquad \text{(IV.202)}$$

Pentru substanţe tensioactive neionogene, $p=0$ şi formula (IV.202) poate fi dată sub forma:

$$\Delta G^0_M = RT \ln \mathrm{CCM} \qquad \text{(IV.203)}$$

Entalpia şi entropia standard de micelizare pot fi determinate conform relaţiilor clasice:

$$\Delta H_M^0 = d\left(\frac{\Delta G_M^0}{T}\right)\Big/ d\left(\frac{1}{T}\right) \qquad \text{(IV.204)}$$

si

$$\Delta G_M^0 = \Delta H_M^0 - T\Delta S_M^0 \qquad \text{(IV.205)}$$

Expresiile funcţiilor termodinamice ale procesului de micelizare deduse pentru soluţiile infinit diluate sunt satisfăcătoare pentru estimarea parametrilor energetici ai procesului.

Solubilitatea substanţelor tensioactive este determinată, în special, de valoarea pozitivă a entropiei procesului. Micelizarea, însoţită de o avansare a gradului de organizare a moleculelor, conduce, totuşi la creşterea entropiei procesului, ca rezultat al distrugerii structurii apei şi al aportului pozitiv al entropiei de conformaţie a catenelor de hidrocarbură din compoziţia micelelor de asociaţie.

Micelizarea compuşilor tensioactivi este, de obicei, un proces endoterm ($\Delta H > 0$) şi de aceea solubilitatea creşte o dată cu temperatura. Interacţiunea părţii hidrocarbonate a moleculei substanţei tensioactive cu solventul este însoţită de absorbţie de căldură, a grupelor polare — de degajare de căldură. La temperaturi superioare procesul endoterm de micelizare se transformă într-un proces exoterm, ceea ce confirmă rolul important al modificării entropiei solventului în procesul de micelizare.

Studiul termodinamicii procesului de micelizare conduce la concluzia conform căreia creşterea proprietăţilor liofile ale compusului tensioactiv cauzează micşorarea stabilităţii micelelor de asociaţie şi, evident, majorarea CCM. Acelaşi efect se observă la creşterea gradului de disociere al moleculelor tensioactive ca urmare a intensificării forţelor de repulsie electrostatică.

Valoarea CCM este funcţie de lungimea catenei de hidrocarbură a moleculei tensioactive.

Pornind de la condiţia de echilibru exprimată prin egalarea potenţialelor chimice ale compusului tensioactiv în soluţie μ_S şi în micelă μ_M, vom avea:

$$\mu_S = \mu_M \qquad \text{(IV.206)}$$

sau

$$\mu_S^0 + RT\ln \text{CCM} = \mu_M^0 + RT\ln a_M \qquad \text{(IV.207)}$$

Considerând micela fază pură a compusului tensioactiv, iar activitatea moleculelor tensioactive în micelă egală cu unitatea, obţinem:

$$RT\ln \text{CCM} = \mu_M^0 - \mu_S^0 \qquad \text{(IV.208)}$$

Partea dreaptă a ecuaţiei (IV.208) exprimă energia de transfer a AAS din soluţie în faza pură şi deci reprezintă energia de dizolvare a substanţei tensioactive, care se micşorează, evident, la creş-

terea catenei de hidrocarbură. Prin urmare, pentru soluţii apoase ecuaţia (IV.208) poate fi scrisă în modul următor:

$$RT \ln CCM = a' - nb' \qquad (IV.209)$$

unde: a' — o constantă care caracterizează energia de dizolvare a grupelor polare; b' — a unei grupe $-CH_2-$ din catena de hidrocarbură; n — numărul grupelor $-CH_2-$, $-CH_3$ in catenă. Conform ecuaţiei (IV.209), mărirea lungimii radicalului de hidrocarbură duce la micşorarea CCM. Ecuaţia (IV.209) poate fi scrisă sub forma

$$\lg CCM = a - nb \qquad (IV.210),$$

unde a şi b sunt constante specifice unei serii omoloage şi reflectă influenţa naturii chimice a compusului tensioactiv asupra CCM.

Rolul grupelor polare disociate în procesul de micelizare se reduce la formarea unei bariere în calea creşterii micelelor. Astfel CCM a compusului tensioactiv ionogen este cu mult mai mare decât a celui neionogen cu aceeaşi parte hidrofobă.

Adăugarea electroliţilor slabi modifică valoarea CCM şi dimensiunile micelelor în cazul substanţelor tensioactive neionogene, micşorând apreciabil CCM a moleculelor ionogene de substanţă tensioactivă. In consecinţă, masa micelară a compusului tensioactiv ionogen scade la majorarea concentraţiei electrolitului.

O caracteristică importantă semiempirică a coloizilor de asociaţie este balanţa hidrofil-lipofilă (BHL), introdusă de către Griffin, valoarea căreia defineşte domeniul de aplicare a agenţilor activi de suprafaţă. După Davies, balanţa hidrofil-lipofilă, sau criteriul BHL, poate fi calculată pornind de la contribuţia părţilor polare şi celor nepolare ale moleculelor amfifile conform relaţiei:

$$BHL = \Sigma \text{ (contribuţia grupelor hidrofile)} - \Sigma \text{ (contribuţia grupelor hidrofobe)} + 7 \qquad (IV.211)$$

Pentru o serie omoloagă relaţia (IV.211) se poate scrie sub forma:

$$BHL = \Sigma \text{ (contribuţia grupelor hidrofile)} - n \text{ (contribuţia } -CH_2-) + 7 \qquad (IV.212)$$

unde n este numărul grupelor $-CH_2-$ şi CH_3- în partea hidrocarbonată a moleculei tensioactive. Contribuţia grupelor hidrofile se compune din doi termeni, primul fiind de natură electrostatică, cel de al doilea măsurând energia de hidratare.

In tabel se dau valorile contribuţiilor BHL ale diverselor grupe hidrofile şi hidrofobe şi criteriul BHL pentru unele substanţe tensioactive.

AAS	BHI	Grupe fidrofile	Contribuţia	Grupe hidrofo>e	Contribuţia
Lauril-sulfat de sodiu	40	$—SO_4^-Na^+$	38,7	$=CH^-$	0,475
Oleat de potasiu	20	$—COO^-K^+$	21,1	$—CH_2^-$	0,475
Oleat de sodiu	18	$—COO^-Na^+$	19,1	$—CH_3$	0,475
n-Butanol	7	$—SO_3^-Na^+$	11,0	$—CF_2—$	0,870
Monostearat de glicerină	3,7	—COOH	2,1		
Alcool cetilic	1,3	—OH	1,9		
Acid oleic	1	—O—	1,3		

Din tabel se observă că hidrofilia moleculelor tensioactive creşte o dată cu creşterea valorilor BHL.

Intre CCM şi criteriul BHL există o relaţie de forma:

$$\lg CCM = A + B(BHL) \qquad (IV.213)$$

unde A şi B sunt constante empirice, care pot fi calculate din valorile a şi b:

$$\frac{b}{B} = 0{,}475 \qquad (IV.214)$$

şi

$$\frac{a-A}{B} = \Sigma \text{ (contribuţia grupelor hidrofile) } + 7 \qquad (IV.215)$$

Cunoscând valorile a şi b pentru o serie omoloagă de compuşi tensioactivi şi mărimea CCM a compusului tensioactiv respectiv, poate fi evaluat criteriul BHL.

Domeniul de utilizare a AAS depinde de valorile BHL conform următorului tabel:

Domeniul BHL	Domeniul de aplicabilitate
3—6	Emulsionant A/U
7—9	Agent de umectare
8—18	Emulsionant U/A
13—15	Detergent
15—18	Solubilizator

Lucrarea 23

Determinarea C C M

Varianta 1

Scopul lucrării: determinarea CCM a unui compus tensioactiv ionogen prin metoda conductometrică.

Utilajul, materialele şi reactivii: punte de cu-

rent alternativ cu frecvență mare, vas conductometric cu electrozi platinați de platină, termostat, baie de apă, baloane cotate cu capacitatea de 100 ml, pipete de 25 ml, soluție de oleat de sodiu ($C_{17}H_{33}COONa$), soluție KCl (0,01 mol/l), apă distilată.

Modul de lucru și interpretarea datelor

Pentru a determina CCM prin măsurări conductometrice nu e obligatoriu a determina conductibilitatea echivalentă λ. Este suficient a determina conductanța soluțiilor compușilor tensioactivi ionogeni W sau conductivitatea (conductibilitatea specifică) $\varkappa$ în funcție de concentrație.

La concentrații ale substanței tensioactive mai mici decât CCM, conductanța W și conductibilitatea $\varkappa$ cresc o dată cu concentrația. Mărirea ulterioară a concentrației substanței tensioactive cauzează micșorarea gradientului conductanței W și al conductivității $\varkappa$, ca urmare a procesului de asociere a ionilor tensioactivi în macroioni. Datorită sarcinii mari, macroionii atrag contraioni, reducând gradul de disociere a moleculelor tensioactive în asociatele micelare și, în consecință, având loc frânarea mobilității acestora în câmpul electric.

Reprezentând grafic conductanța W sau conductivitatea $\varkappa$ în funcție de concentrația compusului tensioactiv, se obține o curbă formată din două porțiuni. CCM se localizează în punctul de schimbare a modului de variație a mărimii W, sau $\varkappa$ cu concentrația determinându-se ca proiecția punctului de intersecție al celor două porțiuni ale dependenței grafice $W = f(C_{AAS})$ sau $\varkappa = f(C_{AAS})$ (figura (IV.57).

Reprezentând grafic datele experimentale obținute sub forma $\lg W = f(\lg C_{AAS})$ sau $\lg \varkappa = f(\lg C_{AAS})$ pentru un interval larg de concentrații, se obține o linie cu unul sau câteva puncte de inflexiune, primul caracterizând apariția micelelor sferice (CCM), iar următoarele apariția micelelor de diverse forme (cilindrice, în formă de disc etc.).

Metoda conductometrică poate fi aplicată numai pentru substanțele tensioactive ionogene. Determinarea conductometrică a CCM este o metodă de precizie înaltă, însă sensibilitatea metodei scade în prezența impurităților, în special ionice.

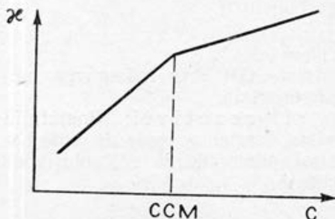


Fig. IV.57. Detemrinarea CCM a compușilor tensioactivi ionogeni prin metoda conductometrică

Pentru determinarea conductometrică a CCM, se procedează în modul următor: se prepară 200 ml soluție oleat de sodiu 0,02 mol/l. Proba de oleat de sodiu se introduce într-un balonaș cotat, se adaugă apă distilată și se încălzește pe baia de apă, apoi se răcește și se adaugă apă distilată până la cotă.

In vasul conductometric bine spălat și uscat, introdus în termostat, se toarnă soluție KCl (0,01 mol/l) și se măsoară rezistența R_0, conform metodicii descrise în lucrarea III.1. Cunoscând rezistența R_0 a soluției de 0,01 mol/l KCl și conductivitatea $\varkappa_0$, se evaluează constanta vasului conductometric cu formula:

$$K_v = \varkappa_0 R_0 \qquad \text{(IV.216)}$$

Valoarea conductivității soluției 0,01 mol/l KCl la diverse temperaturi este dată în tabel:

t°, C	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
$\varkappa_0$, $S \cdot m^{-1}$	0,1173	0,1199	0,1225	0,1251	0,1278	0,1305	0,1332	0,1359	0,1386	0,1413

După măsurarea rezistenței soluției de KCl, vasul conductometric se spală bine cu apă distilată. Apoi se măsoară rezistența a 10 soluții de oleat de sodiu preparate prin diluare din soluția inițială nemijlocit înaintea măsurărilor, pentru a evita hidroliza compusului tensioactiv. In vasul conductometric se toarnă soluțiile de oleat de sodiu termostatate timp de 5—6 min și se fac măsurări conductometrice începând cu cea mai diluată soluție. După fiecare măsurare, vasul conductometric se spală cu apă distilată.

Cunoscând rezistența soluțiilor de oleat de sodiu R și constanta vasului, se determină conductanța $W = 1/R$ și conductivitatea $\varkappa = K_v/R$. Rezultatele măsurărilor se introduc în tabel:

C_{AAS}, mol/l	lg C_{AAS}	R, Ω	W, S	$\varkappa$, $S \cdot m^{-1}$	lg $\varkappa$	CCM, mol/l

Se vor reprezenta grafic relațiile: $W = f(C_{AAS})$, $\lg \varkappa = f(\lg C_{AAS})$ și se va determina CCM. Se vor trage concluzii.

Varianta 2

S c o p u l l u c r ă r i i: determinarea CCM prin măsurarea tensiunii superficiale.

U t i l a j u l, m a t e r i a l e l e ș i r e a c t i v i i: instalație pentru măsurarea tensiunii superficiale, termostat, baie de apă, baloane cotate cu capacitatea de 100 ml, pipete de 25 ml, soluție de oleat de sodiu 0,02 mol/l, apă distilată.

Modul de lucru și interpretarea datelor

Tensiunea superficială a soluțiilor compușilor superficial activi sub CCM scade o dată cu concentrația. Reprezentând tensiunea superficială σ ca funcție de logaritmul concentrației compusului tensioactiv sub CCM, se obține o curbă lentă, care apoi trece într-o dreaptă, ce reflectă procesul de formare a stratului saturat monomolecular de adsorbție. La mărirea ulterioară a concentrației compusului tensioactiv peste CCM are loc formarea micelelor de asociație și tensiunea superficială rămâne constantă sau variază foarte puțin cu concentrația compusului tensioactiv. CCM se determină din intersecția izotermei tensiunii superficiale cu porțiunea de dreaptă paralelă axei $\lg C$.

Metoda tensiunii superficiale poate fi aplicată pentru substanțe tensioactive pure ionogene și neionogene și în prezența cantităților mici de neelectrolit sau săruri neutre. Este important de menționat că prezența impurităților tensioactive împiedică localizarea CCM.

Pentru determinarea CCM prin măsurări ale tensiunii superficiale se prepară 10 soluții de oleat de sodiu conform indicațiilor expuse în varianta 1. Se recomandă utilizarea soluțiilor proaspăt obținute cu pH=10—11. Tensiunea superficială se măsoară după o metodă indicată în capitolul IV.2.

Datele experimentale se introduc într-un tabel de forma:

C_{AAS}, mol/l	σ, J/m^2	$\lg C_{AAS}$	CCM, mol/l

In baza datelor obținute, se reprezintă grafic relația dintre σ și $\lg C_{AAS}$ și se determină CCM. Se trag concluzii.

Lucrarea 24

Studierea capacității de solubilizare a compusului tensioactiv

Scopul lucrării: determinarea solubilizării molare a unui colorant în funcție de concentrația substanței tensioactive, determinarea CCM a compusului tensioactiv.

Utilajul, materialele și reactivii: fotocolorimetru, flacoane cu dopuri, balon cotat cu capacitatea de 50 ml, pâlnii și hârtie de filtru, biurete sau pipete gradate, soluție 0,2 mol/l de oleat de sodiu, sudan III, apă distilată.

Modul de lucru și interpretarea datelor

Proprietatea de solubilizare a unei soluții de substanță tensioactivă apare o dată cu formarea micelelor de asociație. Capacitatea de solubilizare a agentului activ de suprafață poate fi estimată cu ajutorul coloranților hidrofobi (sudan III). Fiind insolubil sau slab solubil în apă, colorantul hidrofob poate fi adus în soluție numai în urma dizolvării lui în micele de asociație. De aceea cantitatea de colorant dizolvată în soluția unei substanțe tensioactive rămâne practic, constantă până la atingerea CCM, apoi începe să crească brusc. Astfel, pe curba variației densității optice a soluției cu concentrația compusului tensioactiv, apar 2 porțiuni. Extrapolarea porțiunii a doua a curbei până la întretăierea cu axa concentrațiilor, ne va da valoarea CCM. Utilizând graficul de calibrare, se determină cantitatea colorantului solubilizată într-o unitate de volum a soluției substanței tensioactive S. Cunoscând concentrația soluției *C*, putem determina capacitatea molară de solubilizare a soluției substanței tensioactive S_M:

$$S_M = S/C \qquad \text{(IV.216)}$$

Pentru determinarea concentrației critice micelare și a capacității molare de solubilizare a soluției de oleat de sodiu, se procedează în modul următor: din soluția inițială de 0,2 mol/l oleat de sodiu prin diluare se prepară 8—10 soluții cu concentrații variabile. In fiecare soluție se adaugă 5—10 mg sudan III (cantitatea de colorant se alege astfel încât să rămână un exces după solubilizare). Soluțiile bine închise se agită energic 40—60 min. După atingerea echilibrului, excesul de colorant este îndepărtat prin filtrare (sau prin centrifugare), iar soluțiile se fotometrează (vezi lucrarea 1, cap. II.2). Se recomandă utilizarea lungimii de undă $\lambda = 505$ nm, la care sudanul III are maximul de absorbție.

Pentru determinarea capacității molare de solubilizare a oleatului de sodiu, se trasează curba de calibrare $D' = f(C)$ pentru colorant, determinând densitatea optică a soluțiilor de sudan III în benzen (în absența oleatului de sodiu). Soluțiile se prepară în modul următor: o probă exactă de sudan III (~10 mg) se introduce într-un balon cotat cu capacitatea de 50 ml, după care se adaugă benzen până la cotă. Din soluția obținută prin diluare se prepară 5—6 soluții și se fotometrează.

Datele experimentale se introduc în tabel.

C_{AAS}		Densitatea optică *D*	Concentrația colorantului în benzen		Densitatea optică *D'*	S		S_M
g/l	mol/l		g/l	mol/l		g/l	mol/l	

Se trasează apoi graficul $D=f(C_{AAS})$ şi se determină CCM a oleatului de sodiu. Utilizând graficul de calibrare $D'=f(C_{sudan\ III})$ şi densitatea optică D a soluţiilor de oleat de sodiu, se determină cantitatea de colorant solubilizat într-o unitate de volum pentru soluţiile de diverse concentraţii S, apoi cu formula (IV.216) se evaluează valorile respective S_M. Se trasează graficul $S_M=f(C_{AAS})$. Se trag concluzii.

Lucrarea 25

Determinarea balanţei hidrofil-lipofile (BHL)

Scopul lucrării: determinarea CCM a substanţelor tensioactive ce aparţin unei serii omoloage prin metoda conductometrică, determinarea criteriului BHL.

Utilajul, materialele şi reactivii: instalaţie pentru măsurări conductometrice, termostat, baie de apă, baloane cotate cu capacitatea de 200 ml, pipete de 25 ml, caprilat de sodiu ($C_7H_{15}COONa$), palmitat de sodiu ($C_{15}H_{31}COONa$), stearat de sodiu ($C_{17}H_{35}COONa$), apă distilată.

Modul de lucru şi interpretarea datelor

Se prepară câte 200 ml soluţie de 1 mol/l caprilat de sodiu, 0,02 mol/l palmitat de sodiu şi 0,02 mol/l stearat de sodiu. Probele substanţelor respective se introduc în baloane cotate, se încălzesc pe baia de apă, apoi se răcesc şi în baloane se toarnă apă distilată până la cotă. Prin diluare, pentru fiecare compus tensioactiv se prepară 6—8 soluţii nemijlocit înaintea măsurărilor şi prin metoda conductometrică descrisă în lucrarea III.1 se determină concentraţiile critice micelare. Se trasează graficul $\lg CCM=f(n)$, unde n este numărul atomilor de carbon în catena de hidrocarbură a compuşilor tensioactivi studiaţi şi se obţine o dreaptă. În conformitate cu ecuaţia (IV.210), panta dreptei permite evaluarea constantei b, iar interceptul cu ordonata — valoarea constantei a. Cunoscând valorile a şi b, cu ecuaţiile (IV.214), (IV.215) se evaluează constantele A şi B, apoi cu relaţia (IV.213) se determină balanţa hidrofil-lipofilă BHL şi se stabileşte domeniul de aplicabilitate al substanţelor tensioactive studiate.

Rezultatele se prezintă sub formă de tabel:

Substanţa tensioactivă	CCM, mol/l	a	b	A	B	BHL	Domeniul de aplicabilitate

Capitolul IV.11

PROPRIETĂȚILE STRUCTURAL-MECANICE ALE SISTEMELOR DISPERSE

IV.II.1. Noțiuni de viscozitate și reologie. Structura și proprietățile reologice ale sistemelor disperse

Studiul deformării și curgerii corpurilor în urma unei solicitări exterioare constituie obiectul reologiei. Comportarea sistemelor disperse din acest punct de vedere furnizează informații cu privire la natura interacțiunilor dintre unitățile cinetice care alcătuiesc faza dispersă, dintre faza dispersă și mediul de dispersie, interacțiuni care, la rândul lor, determină structura interioară și proprietățile structural-mecanice (viscozitatea, elasticitatea, plasticitatea, durabilitatea) sistemelor coloidale și microeterogene. Studiul viscozității și al altor proprietăți structural-mecanice ale sistemelor disperse permite urmărirea evoluției in timp a sistemului, ceea ce prezintă interes la utilizarea în practică a diferiților coloizi.

Viscozimetria este o metodă de investigație care studiază proprietățile de deformare și de curgere ale sistemelor disperse, dând informație cu privire la structura acestora.

Prin deformare se înțelege schimbarea formei unui corp sub acțiunea forței exterioare F, care acționează pe suprafața s. Raportul $F/s=P_e$ se numește tensiune și se exprimă în N/m^2. Atunci când forța este îndreptată tangențial la suprafață, ea se numește tensiune tangențială de forfecare (P). Pentru tensiuni mici, deformarea relativă D este proporțională cu tensiunea:

$$D=\frac{P}{E} \tag{IV.217}$$

unde E este un coeficient care caracterizează proprietățile corpului și se numește modul de elasticitate. Relația (IV.217) poartă denumirea de legea lui Hooke. Corpurile care se supun legii lui Hooke și pentru care deformarea dispare o dată cu îndepărtarea forțelor deformatoare se numesc ideal elastice. Pentru un corp Hooke deformarea este temporară și reversibilă.

Deformările permanente sunt ireversibile și nu dispar după îndepărtarea tensiunii deformatoare.

Curgerea este un fenomen de deformare permanentă, caracterizat printr-o mărire continuă a deformării sub influența unei forțe cu acțiune permanentă.

La o viteză mică a curgerii lichidul se mişcă în straturi, fiecare deplasându-se cu o viteză proprie și curgerea se numește laminară. La o viteză mare a curgerii, curgerea laminară se transformă în una turbulentă, care se caracterizează printr-o amestecare puter-

nică a lichidului în direcţia perpendiculară pe direcţia curgerii.

Pentru curgerea laminară, conform legii lui Newton, între forţa de frecare F, orientată tangenţial la suprafaţa s dintre straturi, şi gradientul de viteză $\frac{du}{dx}$ pe direcţia x, perpendiculară pe suprafaţa s, există o dependenţă de proporţionalitate:

$$F = \eta s \frac{du}{dx} \qquad \text{(IV.218)},$$

unde η este coeficientul de frecare internă sau viscozitatea dinamică care caracterizează energia de coeziune ce se opune mişcării şi se exprimă în $N \cdot s/m^2$ $\left[1 \frac{N}{m^2} \cdot s = 10\ P\ \text{(poise)},\ 1P = 1\ dyn \cdot s/cm^2\right]$. Mărimea inversă viscozităţii $1/\eta$ se numeşte fluiditate. Pentru lichidele obişnuite viscozitatea este atât de mică, încât sub acţiunea unor forţe exterioare foarte mici, care acţionează numai un timp scurt, se produce curgerea vâscoasă. Pentru lichidele care se supun legii lui Newton dependenţa dintre gradientul de viteză şi tensiunea deformatoare este o linie dreaptă, care trece prin originea coordonatelor, iar cotangenta unghiului de înclinare a dreptei este egală cu viscozitatea $\eta = ctg\,\alpha_0$ (figura IV.58, *1*).

Curgerea plastică, spre deosebire de curgerea vâscoasă, se caracterizează printr-o dependenţă neliniară între gradientul vitezei şi tensiunea deformatoare. Pentru corpurile ideal-plastice la tensiuni mai mici decât tensiunea limită de deplasare Q_f deformarea este nulă (figura IV.58, 2), la tensiuni deformatoare mai mari deformarea are loc cu o anumită viteză, care nu necesită o mărire vădită a tensiunii deformatoare.

Comportarea reală a corpurilor poate fi considerată ca rezultat al suprapunerii celor 3 modele mecanice elementare: corpul ideal-elastic Hooke, modelul legii lui Newton şi modelul ideal-plastic.

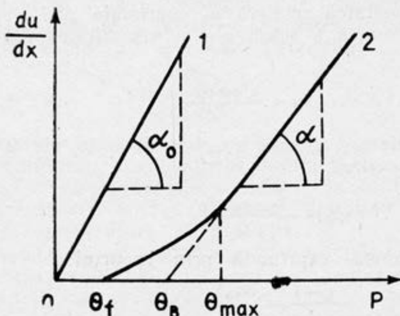


Fig. IV.58. Curbe de curgere a lichidelor newtoniene (*1*) şi structurale (*2*)

Dacă într-un corp predomină deformările reversibile, el se apropie după proprietățile mecanice de solide; dacă predomină deformările ireversibile, de lichide. Conform concepției contemporane, între solide și lichide nu este o graniță strictă și apartenența corpului la una dintre aceste stări este determinată de perioada de relaxare τ egală cu raportul dintre coeficientul de viscozitate și modulul de elasticitate:

$$\tau = \eta / E \qquad (IV.219)$$

Perioada de relaxare τ este egală cu timpul în care reacția elastică inițială (împotrivirea corpului la deformare) scade de e ori. Reacția elastică a corpului determinată de forțele de coeziune este o tensiune egală cu tensiunea deformatoare și contrară după semn. Ea apare în primul moment al solicitării exterioare atât la solide, cât și la lichide. Însă la lichide moleculele cărora sunt mult mai mobile ca la solide această tensiune interioară se restribuie cu timpul și scade, fenomen numit relaxare. Dacă durata acțiunii forței exterioare este mai mare ca τ, corpul se comportă ca un lichid, iar dacă este mai mică, ca un solid. Spre exemplu: la solicitări exterioare lente corpurile solide manifestă fluiditate, iar la solicitări rapizi atât solidele cât și lichidele se comportă ca corpuri fragile.

Sistemele coloidale coerente se clasează la corpurile intermediare solide—lichide și posedă proprietăți mecanice intermediare între cele proprii lichidelor și cele proprii corpurilor solide.

Viscozitatea lichidelor se exprimă deseori prin raportul dintre viscozitatea dinamică și densitatea ρ notat cu litera ν și numit viscozitate cinematică:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \qquad (IV.220)$$

Viscozitatea cinematică ν în sistemul CGS se exprimă în stokes (St) ($1\ cm^2 \cdot s^{-1} = 1\ St = 10^{-4} \cdot m^2 \cdot s^{-1}$). Pentru soluții se utilizează, de obicei, viscozitatea relativă η_r exprimată prin raportul dintre viscozitatea dinamică a soluției η și viscozitatea dinamică a solventului η_0:

$$\eta_r = \frac{\eta_{soluție}}{\eta_0} \qquad (IV.221)$$

Deseori se utilizează și alte mărimi derivate ale viscozității, ca viscozitatea specifică:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_{soluție} - \eta_0}{\eta_0} \qquad (IV.222)$$

viscozitatea redusă, exprimată prin raportul:

$$\frac{\eta_r - 1}{C} = \frac{\eta_{sp}}{C} \qquad (IV.223)$$

unde C este concentrația soluției, și viscozitatea intrinsecă $[\eta]$:

$$[\eta]=\lim_{C\to 0}\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right) \qquad (IV.224)$$

Poiseuille a arătat că la curgerea laminară a lichidului printr-un tub capilar cu lungimea l şi raza r volumul lichidului Q care se scurge în timpul t este proporţional cu diferenţa de presiune p la capetele capilarei şi invers proporţional cu viscozitatea:

$$Q=\frac{\pi r^4 pt}{8\eta l} \qquad (IV.225)$$

Relaţia (IV.225) stă la baza utilizării viscozimetrelor capilare.

Ecuaţiile lui Newton (IV.218) şi Poiseuille (IV.225) descriu cantitativ curgerea lichidelor, însă nu exprimă mecanismul fenomenului de curgere. Conform concepţiilor contemporane ale lui Frenkel şi Eyring despre structura lichidelor, frecarea internă este interpretată cu ajutorul teoriei golurilor. Moleculele unui lichid sunt animate de o mişcare haotică permanentă, deplasarea lor relativă având loc în urma salturilor moleculelor în spaţiile neocupate, provenite din aranjarea necompactă a moleculelor, numite goluri. In absenţa unei forţe exterioare rezultanta acestor salturi nu produce o deplasare macroscopică. In prezenţa forţelor exterioare de forfecare salturile moleculelor în sensul forţei de forfecare vor predomina cauzând curgerea lichidului. Deplasarea moleculelor din poziţia de echilibru în direcţia curgerii lichidului are loc atunci când moleculele posedă o energie de activare de curgere. Conform legii repartiţiei energiei a lui Maxwell şi Boltzmann, numărul moleculelor care posedă o energie de activare a curgerii E se va determina de factorul $e^{E/RT}$, de unde rezultă relaţia:

$$\eta=Ae^{E/RT} \qquad (IV.226)$$

unde A este un coeficient de proporţionalitate, care depinde de masa moleculară şi volumul molecular al lichidului. A. Bacinski a propus o relaţie empirică pentru viscozitatea lichidelor neasociate, în funcţie de compoziţia chimică a lichidului:

$$\eta=\frac{c}{V-V_0} \qquad (IV.227)$$

unde: c — o constantă care depinde de natura lichidului; V — volumul real al lichidului; V_0 — volumul minim la care poate fi comprimat lichidul. Această ecuaţie contribuie la confirmarea teoriei golurilor în frecarea internă a lichidelor, descriind corect variaţia viscozităţii cu temperatura şi presiunea.

Intrucât numitorul relaţiei (IV.227) reprezintă volumul golurilor, la creşterea temperaturii la presiune constantă $V-V_0$ se va mări, iar η se va micşora. Aceeaşi dependenţă exprimă şi relaţia (IV.226). Mărirea presiunii la temperatură constantă conduce la micşorarea volumului golurilor, contribuind la mărirea viscozităţii. Experimental s-a constatat că această dependenţă este vădită la

presiuni mici şi redusă la presiuni ridicate, unde compresibilitatea lichidelor este foarte mică.

Lichidele în care viscozitatea dinamică este independentă de mărimea gradientului de viteză, iar viteza de deplasare a lichidelor este proporţională cu tensiunea aplicată se numesc lichide newtoniene. Astfel de sisteme curg sub acţiunea unei tensiuni foarte mici. Respectarea legii lui Newton de către un lichid la curgerea laminară prin viscozimetrul capilar se exprimă prin faptul că produsul pt rămâne constant la creşterea diferenţei de presiune la capetele capilarei (pt=const la η=const, conform ecuaţiei Poiseuille). Lichidele în care viscozitatea dinamică nu este constantă şi depinde de gradientul de viteză sau de tensiunea tangenţială de forfecare se numesc lichide nenewtoniene. Acestea sunt lichidele constituite din molecule asimetrice de dimensiuni mari. La mărirea gradientului de viteză creşte gradul de ordonare al moleculelor în direcţia curgerii, straturile învecinate devin mai independente, iar energia de activare a salturilor moleculelor în direcţia curgerii scade. Astfel se explică creşterea fluidităţii cu gradientul de viteză şi apariţia fenomenului de suprafluiditate.

Anomalia viscozităţii caracteristică sistemelor disperse se explică nu numai prin orientarea particulelor fazei disperse în direcţia de mişcare a lichidului, ci şi prin modificarea interacţiunilor dintre particulele fazei disperse şi distrugerea structurilor pe măsura creşterii tensiunii tangenţiale de forfecare.

Curbele de curgere care reprezintă variaţia gradientului de viteză cu tensiunea tangenţială deformatoare sunt descrise de o relaţie tip Bingham:

$$\frac{du}{dx} = \frac{1}{\eta^*} (P - \theta)^n \qquad \text{(IV.228)}$$

unde η^* este viscozitatea efectivă, iar exponentul n are o valoare apropiată de o unitate. Pentru lichidele normal vâscoase $\theta=0$, $n=1$, $\mathrm{ctg}\,\alpha_0=\eta$ (figura IV.58, *1*), iar ecuaţia (IV.228) se transformă în ecuaţia Newton (IV.218).

Atunci când $\theta=0$, iar $n>1$, curgerea este numită anormal vâscoasă şi este specifică sistemelor cu particule alungite, orientate în direcţia curgerii (viscozitatea variază exponenţial cu gradientul de viteză). Pentru $\theta>0$ şi $n=1$, sistemul posedă structură şi se comportă ca un solid la tensiuni $P<\theta$, iar la $P>\theta$ începe să curgă. Astfel de sisteme se numesc plastice. In cazul dat ecuaţia (IV.228) va primi forma ecuaţiei lui Bingham:

$$\frac{du}{dx} = \frac{1}{\eta'} (P - \theta_B) \qquad \text{(IV.229)}$$

unde η' este viscozitatea plastică egală cu $\mathrm{ctg}\,\alpha$ (figura IV.58, *2*).

Cînd $n>1$ şi θ este mai mare ca zero, curgerea se numeşte pseudoplastică, caracterizată prin variaţia exponenţială a viscozităţii cu gradientul de viteză.

Solii, suspensiile și emulsiile diluate sunt, de regulă, corpuri normal-vâscoase și se supun ecuației lui Newton. Pentru dispersiile diluate cu particule sferice, Einstein a propus următoarea relație de dependență a viscozității η de fracția de volum φ a fazei disperse:

$$\eta=\eta_0(1+2{,}5\varphi) \qquad \text{(IV.230)}$$

unde η_0 este viscozitatea mediului de dispersie. Viscozitatea acestor sisteme este constantă, fiind mai mare decât viscozitatea mediului de dispersie, datorită perturbării curgerii de către particulele mari ale fazei disperse.

Sistemele coloidale structurate nu se supun legilor lui Newton și Einstein.

Conform concepției lui Rehbinder, în sistemele disperse iau naștere structuri tixotropice reversibile de coagulare și structuri de cristalizare și condensare, care se distrug ireversibil.

Structurile de coagulare apar datorită forțelor de coeziune van der Waals între particulele anizodiametrice ale fazei disperse, care se află la distanța corespunzătoare minimului secundar pe curba energiei de interacțiune între particule în funcție de distanță. Forțele de coeziune sunt maxime la capetele particulelor, în locul contactelor, fiind ecranizate pe celelalte porțiuni ale suprafeței de presiunea de despicare a peliculelor protectoare liofile. Se formează astfel geluri, caracterizate printr-o rețea de particule înlănțuite care includ o cantitate considerabilă din mediul de dispersie. Acest proces poate fi numit coagulare liofilă, iar structurile formate poartă denumirea de geluri umede sau liogeluri. Structurile de coagulare au o trăinicie mică și se caracterizează prin așa fenomene ca tixotropia și reopexia. Tixotropia este un proces de fluidizare a sistemului structurat sub acțiunea unei forțe exterioare și de restabilire a stării inițiale la îndepărtarea acțiunii acestei forțe. Reopexia este un fenomen invers tixotropiei, care constă în creșterea viscozității și restabilirea structurii sub acțiunea unei forțe exterioare, ce facilitează crearea contactelor între particule.

Structurile de cristalizare și condensare iau naștere ca rezultat al coagulării în minimul principal al curbei potențiale, particulele fazei disperse fiind legate între ele prin legături chimice. Aceste sisteme, de regulă, au o durabilitate înaltă și posedă proprietăți elastice.

Sub tensiuni exterioare mici sistemele structurate se comportă ca corpurile solide, iar sub tensiuni mari curg asemenea lichidelor.

Pentru un corp real plastic dependența dintre gradientul de viteză și tensiunea deformatoare este redată în figura IV.58, 2.

In cazul dat se pot defini 3 valori critice ale tensiunii limite de curgere:

1) θ_f — tensiunea deformatoare, care caracterizează începutul procesului de degradare a structurii; 2) θ_B — tensiunea deformatoare limită după Bingham, care se obține prin extrapolarea por-

ţiunii liniare a dependenţei $\frac{du}{dx}=f(P)$; 3) θ_{max} — tensiunea deformatoare care corespunde trecerii dependenţei curbiliniare în liniară. Pentru un gradient mic de viteză la tensiuni deformatoare $P>\theta_f$ în sistem au loc procese reversibile de destructurare şi structurare. La tensiuni deformatoare $P>\theta_B$ în sistem predomină procesele de destructurare. Mărimea θ_{max} este o astfel de tensiune la care structura a fost complet degradată.

Pentru caracterizarea curgerii sistemelor structurate, se foloseşte viscozitatea efectivă, care se micşorează la mărirea tensiunii deformatoare. La gradienţi de viteză foarte mici viscozitatea efectivă este constantă şi maximă, apoi cu mărirea ulterioară a gradientului de viteză ea scade şi atinge valoarea minimă la gradienţi de viteză mari, când sistemul se caracterizează printr-o orientare maximă a particulelor şi printr-o destructurare maximă. Cu cât e mai mare diferenţa $\eta^*_{max}-\eta^*_{min}$, cu atât durabilitatea sistemului este mai mare.

Proprietăţile reologice ale sistemului se studiază într-un interval larg al tensiunilor deformatoare şi pentru orice valoare a gradientului de viteză η^* poate fi determinată ca inversul pantei curbei $\frac{du}{dx}=f(P)$.

IV.II.2. *Metode de determinare a viscozităţii*

Viscozimetrele capilare sunt cele mai precise aparate de determinare a viscozităţii lichidelor atât newtoniene cât şi nenewtoniene. Curgerea lichidelor în viscozimetre are loc fie datorită diferenţei de presiune creată de înălţimea coloanei de lichid (figura IV.59, *a*), fie sub acţiunea unei presiuni exterioare aplicate pe suprafaţa lichidului dintr-un braţ al viscozimetrului (figura IV.59, *b*).

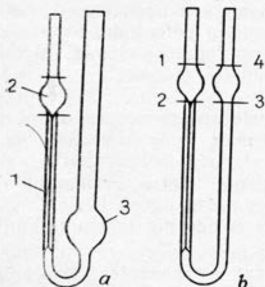


Fig. IV.59. Viscozimetrele Ostwald (*a*) şi Ubbelohde (*b*)

Viscozimetrul Ostwald (figura IV.59, *a*) este format dintr-un tub de sticlă în formă de U cu două bule *2* şi *3* unite printr-un tub capilar *1*. Prin braţul drept al viscozimetrului se introduce cu pipeta un volum determinat de lichid, apoi cu un tub de cauciuc lichidul se aspiră până la umplerea bulei *2* din braţul stâng al aparatului.

Deasupra şi de desubtul bulei superioare *2* se găsesc două repere. Viscozimetrul cu lichidul de cercetat se aşază strict vertical şi se termostatează 15—20 min, după care cu cronometrul se măsoară timpul de scurgere prin capilară a lichidului cuprins între reperele bulei *2*. Pentru măsurări precise, viscozimetrul se alege în aşa fel, încât timpul de scurgere a lichidului din bula *2* prin capilară să fie între 120 s şi 360 s. Curgerea lichidului prin tubul capilar al viscozimetrului Ostwald are loc sub acţiunea presiunii hidrostatice p a lichidului, care nu este constantă în timpul măsurărilor şi se determină prin formula aproximativă:

$$p = \frac{h_1 - h_2}{2} \rho g \qquad \text{(IV.231)}$$

unde: $h_1 - h_2$ — diferenţa de nivel; ρ — densitatea lichidului cercetat; g — acceleraţia gravitaţională.

Cunoscând viscozitatea unui lichid etalon η_0, se poate determina viscozitatea lichidului studiat. Pentru aceasta se măsoară timpul de scurgere a volumului cotat prin capilara viscozimetrului pentru lichidul etalon t_0 şi pentru lichidul cercetat t_x.

Intrucât presiunea hidrostatică p sub acţiunea căreia lichidul curge prin tubul capilar al viscozimetrului este proporţională cu densitatea lichidului, utilizând ecuaţia lui Poiseuille, vom avea:

$$\frac{\eta_x}{\eta_0} = \frac{t_x \rho_x}{t_0 \rho_0} \qquad \text{(IV.232)}$$

unde t_0 şi ρ_0 — densitatea şi timpul de scurgere ale lichidului etalon între cotele bulei *2* a viscozimetrului; t_x şi ρ_x — indicii analogi ai lichidului cercetat.

Raportul t_x/t_0 determină viscozitatea cinematică ν_x a lichidului cercetat:

$$\nu_x = \nu_0 \frac{t_x}{t_0} \qquad \text{(IV.233)}$$

unde ν_0 este viscozitatea cinematică a lichidului etalon.

Pentru determinarea viscozităţii dinamice este necesară cunoaşterea densităţilor ρ_0 şi ρ_x ale lichidului etalon şi studiat. Viscozitatea dinamică a lichidului studiat se va evalua cu formula:

$$\eta_x = \eta_0 \frac{\rho_x t_x}{\rho_0 t_0} \qquad \text{(IV.234)}$$

Viscozimetrul Ubbelohde constă dintr-un tub de sticlă în formă de U având sudată o capilară la un braţ. Ambele braţe ale tubului au în partea superioară 2 bule de volume perfect egale, cotate la capetele superioare şi inferioare prin semnele circulare: *1*, *2*, *3*, *4* (figura IV.59, *b*). In viscozimetru cu o pipetă se toarnă o cantitate determinată de lichid, astfel încât lichidul să umple bulele pe jumătate. Apoi cu un tub de cauciuc lichidul se aspiră până se ridică cu 2—3 mm deasupra semnului *1* şi cu cronometrul se măsoară timpul de scurgere a lichidului de la semnul inferior *3* la

semnul superior *4*. Scurgerea lichidului se face sub acţiunea presiunii exterioare P_e. Presiunea hidrostatică a lichidului poate fi neglijată, ţinând cont de faptul că la scurgerea primei jumătăţi de volum ea se adaugă la presiunea exterioară, în timp ce la scurgerea celei de-a doua jumătăţi de volum ea se scade din presiunea exterioară. Instalaţia pentru crearea presiunii exterioare constă dintr-o sursă de presiune *1*, un vas tampon *2* şi un manometru cu lichid manometric-apă *6*. Sursa de presiune prin intermediul robinetelor *3* se uneşte cu braţul viscozimetrului Ubbelohde de care este sudată capilara (figura IV.60). In prealabil se verifică etanşeitatea instalaţiei. Cu acest scop se închide robinetul *3* care leagă viscozimetrul cu instalaţia şi în sistem se creează presiunea maximă la care se va lucra, apoi instalaţia se izolează de sursa de presiune şi timp de 20 min se urmăresc indicaţiile manometrului.

Măsurările se fac în modul următor: prin rotirea robinetului *3* cu trei căi, care leagă viscozimetrul cu instalaţia, se desface viscozimetrul de instalaţie, creându-se în aceasta presiunea respectivă, care se măsoară la manometru. Robinetul *3* cu trei căi, fiind legat cu atmosfera, dă posibilitatea de a ridica lichidul în viscozimetru la 2—3 mm deasupra semnului superior *1*. Apoi prin rotirea corespunzătoare a robinetului *3* cu trei căi viscozimetrul se pune în legătură cu instalaţia şi cu cronometrul se determină timpul ridicării lichidului de la semnul 3 la semnul 4. Pentru măsurări precise viscozimetrul şi presiunile se aleg în aşa mod, încât valoarea timpului t să fie de cca 120—360 s.

Deoarece volumul lichidului care curge prin capilară este constant, pentru calcule se utilizează ecuaţia lui Poiseuille sub următoarea formă:

$$v=\frac{Q}{t}=\frac{\pi r^4 P_e}{8l\eta}=\frac{k}{\eta}P_e \qquad \text{(IV.235)}$$

unde: v — volumul lichidului care curge într-o unitate de timp; P_e — presiunea exterioară la care se efectuează măsurarea; $k=\frac{\pi r^4}{8l}$ — constanta viscozimetrului. Intrucât, practic, se măsoară

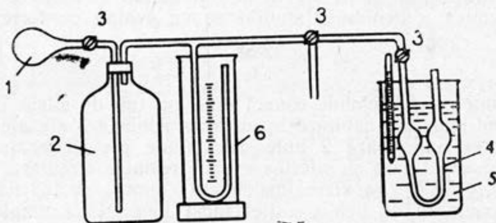


Fig. IV.60. Instalaţie pentru determinarea variaţiei vitezei de scurgere a lichidului cu presiunea

t — timpul de scurgere a volumului constant Q de lichid prin capilara viscozimetrului, iar v este proporțional cu $\frac{1}{t}$, ecuația (IV.235) se va scrie:

$$\frac{1}{t}=\frac{k'}{\eta}P_e \qquad \text{(IV.236)}$$

unde $k'=k/Q$.

Pentru un lichid newtonian dependențele $v=f(P_e)$, $\frac{1}{t}=f(P_e)$ reprezintă drepte care trec prin origine. Pentru un sistem structurat dependențele $v=f(P_e)$, $\frac{1}{t}=f(P_e)$ reprezintă curbe similare cu cele din figura IV.58,2. Alura curbei *2* denotă că numai la presiuni superioare lui P_B se produce curgerea sistemului, fiind caracterizată printr-o porțiune liniară conform relațiilor:

$$v=\frac{k}{\eta'}(P_e-P_B) \qquad \text{(IV.237)}$$

$$\frac{1}{t}=\frac{k'}{\eta'}(P_e-P_B) \qquad \text{(IV.238)}$$

unde: P_B — presiunea suplimentară necesară pentru distrugerea structurii; η' — viscozitatea plastică.

Mărimea P_B se obține prin extrapolarea porțiunii liniare a dependențelor $v=f(P_e)$, $\frac{1}{t}=f(P_e)$. Tensiunea deformatoare θ_B, care reprezintă forța ce acționează tangențial pe o unitate de suprafață, se va calcula cu formula:

$$\theta_B=\frac{P_B}{s}=\frac{P_B\pi r^2}{2\pi rl}=P_B\frac{r}{2l} \qquad \text{(IV.239)}$$

unde: r — raza capilarei; l — lungimea ei.

Utilizând manometrul cu apă și măsurând presiunea exterioară P_e în cm (h) H_2O, în Pa $\left(\frac{N}{m^2}\right)$ se va calcula cu formula: $P_e=98{,}0665\,h$ (Pa). Prin diferențierea ecuațiilor (IV.237), (IV.238), obținem:

$$dv=\frac{k}{\eta'}dP_e \qquad \text{(IV.240)}$$

și

$$d\left(\frac{1}{t}\right)=\frac{k'}{\eta'}dP_e \qquad \text{(IV.241)}$$

de unde

$$\eta' = k\frac{dP_e}{dv} \qquad (IV.242)$$

$$\eta' = k'\frac{dP_e}{d\left(\frac{1}{t}\right)} \qquad (IV.243)$$

Deci viscozitatea η' se determină din panta porţiunii liniare a curbei $\frac{1}{t} = f(P_e)$ cu formula

$$\eta' = k' \text{ctg}\,\alpha \qquad (IV.244)$$

Pentru determinarea constantei k', în viscozimetrul Ubbelohde se introduce un lichid newtonian (apa) şi se măsoară timpul de curgere a lichidului cuprins între două repere la diferite presiuni. Se trasează dreapta $\frac{1}{t} = f(P_e)$ şi, cunoscând viscozitatea lichidului etalon η_0, din panta dreptei se determină coeficientul k':

$$k' = \frac{\eta_0}{\text{ctg}\,\alpha_0} \qquad (IV.245)$$

Combinând formulele (IV.244) şi (IV.245), obţinem formula de calcul a viscozităţii plastice η', care reprezintă viscozitatea plastică minimă:

$$\eta' = \eta_0 \frac{\text{ctg}\,\alpha}{\text{ctg}\,\alpha_0} \qquad (IV.246)$$

Viscozitatea dinamică a apei η_0 la 20°C are valoarea $1{,}005 \times \times 10^{-3}$ Pa·s, iar la 25°C—$0{,}893 \cdot 10^{-3}$ Pa·s.

Lucrarea 26

Verificarea aplicabilităţii formulei lui Einstein

Scopul lucrării: verificarea aplicabilităţii formulei lui Einstein la sisteme disperse; determinarea coeficientului α, a viscozităţii dinamice şi caracteristice.

Utilajul, materialele şi reactivii: viscozimetrul Ostwald, termostat, cronometru, flacoane, pipete, latex de polistiren sau soluţie coloidală recomandată de profesor.

Modul de lucru și interpretarea datelor

Cu viscozimetrul Ostwald se determină viscozitatea dinamică η a soluțiilor coloidale de diferite concentrații, preparate prin diluare din soluția inițială cu fracția de volum a fazei disperse φ. Se determină, de asemenea, și viscozitatea mediului de dispersie η_0. Utilizând formula generală a lui Einstein:

$$\eta = \eta_0(1+\alpha\varphi) \qquad \text{(IV.247)}$$

unde α este coeficientul care depinde de forma particulei fazei disperse, se determină experimental valoarea coeficientului

$$\alpha = \frac{\tau_i - \tau_0}{\tau_0 \varphi} \qquad \text{(IV.248)}$$

și se trasează graficul $\alpha = f(\varphi)$. Prin extrapolarea dreptei pe axa ordonatelor, se obține viscozitatea intrinsecă (caracteristică) $[\eta]$.

Datele obținute se introduc în tabel:

Fracția de volum a fazei disperse, φ	Timpul de scurgere a lichidului prin tubul capilar al viscozimetrului, s	η, $\frac{N \cdot s}{m^2}$	α	$[\eta]$

Dacă soluțiile coloidale cercetate se supun legii lui Einstein, atunci coeficientul α este o mărime constantă pentru valori mici ale lui φ, fiind egal cu viscozitatea intrinsecă $\alpha = [\eta]$. Pentru particule sferice $\alpha = 2{,}5$. La creșterea fracției de volum a fazei disperse și în cazul particulelor anizodiametrice, $\alpha > 2{,}5$, iar viscozitatea sistemului este mai mare decât cea prevăzută de ecuația lui Einstein. Atunci când la suprafața particulelor fazei disperse se formează straturi de solvatare, de adsorbție sau SDE, se produce o creștere suplimentară a viscozității, ca rezultat al măririi fracției de volum a fazei disperse.

In baza datelor obținute se trag concluzii, se explică cauzele anomaliei viscozității.

Lucrarea 27

Studierea viscozității unui lichid structurat prin metoda viscozimetriei capilare

Scopul lucrării: trasarea curbelor de scurgere a unui lichid newtonian și a unui lichid structurat la diferite presiuni aplicate din exterior; determinarea după Bingham a viscozității plastice minime și a tensiunii deformatoare ale lichidului structurat.

U t i l a j u l, m a t e r i a l e l e ş i r e a c t i v i i: viscozimetru Ubbelohde, instalaţie pentru crearea presiunii exterioare, cronometru, flacoane, pipete, soluţii de gelatină 1%; 0,5%, apă distilată.

Modul de lucru şi intrepretarea datelor

In viscozimetrul Ubbelohde se toarnă întâi apă, apoi soluţiile studiate şi se determină timpurile de scurgere a lichidelor prin capilară t_0 şi respectiv t, la diferite valori ale presiunii exterioare P_e. Se trasează graficele $\frac{1}{t_0}=f(P_e)$ şi $\frac{1}{t}=f(P_e)$ pentru apă şi soluţiile de gelatină de diferite concentraţii, după care cu formula (IV.246) se determină viscozitatea plastică minimă pentru soluţiile de gelatină. Din graficele $\frac{1}{t}=f(P_e)$ se determină mărimea presiunii deformatoare P_B, iar cu formula (IV.239) se calculează tensiunea deformatoare θ_B pentru soluţiile de gelatină de diverse concentraţii.

Datele obţinute se introduc într-un tabel de forma:

Apa			Concentraţiile soluţiilor de gelatină, %											
			1						0,5					
P_e, Pa	t, s	$\frac{1}{t}$, s^{-1}	P_e, Pa	t, s	$1/t$, s^{-1}	η', Pa·s	P_B, Pa	θ_B, Pa	P_e, Pa	t, s	$1/t$, s^{-1}	η', Pa·s	P_B, Pa	θ_B, Pa

Se trag concluzii.

ANEXA

Tabelul 1. Tensiunea superficială a apei la diferite temperaturi

t, °C	$\sigma\cdot10^3$, J/m²	t, °C	$\sigma\cdot10^3$, J/m²	t, °C	$\sigma\cdot10^3$, J/m²	t, °C	$\sigma\cdot10^3$, J/m²
10	74,22	17	73,19	24	72,13	35	70,38
11	74,07	18	73,05	25	71,97	40	69,56
12	73,93	19	72,90	26	71,82	45	68,74
13	73,78	20	72,75	27	71.66	50	67,91
14	73,64	21	72,59	28	71,50	55	67,05
15	73,49	22	72,44	29	71,35	60	66,18
16	73,34	23	72,28	30	71,18	70	64,42

Tabelul 2. Densitățile substanțelor frecvent utilizate ca faze disperse

Substanța	Densitatea $\rho \cdot 10^{-3}$, kg/m^3
Sulfat de bariu	4,50
Carbonat de bariu	7,20
Argilă (pură)	3,86
Gelatină	1,34
Colofoniu	1,08
Caolin	2,20—2,60
Sticlă de cuarț	2,12
Magnezit	3,00
Cretă	2,40

Tabelul 3. Proprietățile fizico-chimice ale unor lichide organice frecvent utilizate

Substanța	Masa moleculară	Densitatea (20°C) $\rho \cdot 10^{-3}$, kg/m^3	$\sigma \cdot 10^3$, J/m^2, la diferite temperaturi t, °C			
			20	30	40	50
Etanol	46,07	0,789	22,4	21,6	20,7	19,9
Propanol-1	60,10	0,804	23,7	22,9	22,2	21,4
Propanol-2	60,10	0,785	21,3	20,5	19,7	19,0
Butanol-1	74,12	0,810	25,4	24,5	23,6	22,7
Pentanol-1	88,15	0,814	25,8	24,9	24,0	23,2
Pentanol-2	88,15	0,810	24,0	23,0	22,0	21,0
Hexanol-1	102,18	0,819	26,2	25,4	24,6	23,8
Hexenă	86,18	0,659	18,4	17,4	16,3	15,3
Toluen	92,14	0,867	28,5	27,3	26,1	24,9
Cloroform	119,38	1,498 (15°C)	27,3	26,0	24,7	23,4
Tetraclorură de carbon	153,82	1,595	27,0	25,8	24,6	23,4
Acid acetic	60,05	1,049	27,6	26,6	25,6	24,6
Acetonă	58,08	0,791	24,0	22,9	21,8	20,7

Tabelul 4. Parametrii energetici ai stratului superficial al unor lichide la temperatura de 298 K

Substanța	$\varepsilon \cdot 10^3$, J/m^2	$\sigma \cdot 10^3$, J/m^2	$q_s \cdot 10^3$, J/m^2
Hexan	49,5	18,41	31,09
Octan	48,4	21,78	26,62
Etanol	46,4	22,03	24,37
Octanol-1	50,8	27,53	23,27
Acid acetic	55,9	27,79	28,11
Acid butiric	54,5	26,74	27,74
Etilamină	48,1	20,40	27,70
Propilamină	50,4	22,40	28,00
Apă	118,1	71,95	46,15
Mercur	542,0	473,50	68,50

Tabelul 5. Concentrația critică de micelare a agenților activi de suprafață în soluții apoase

AAS	Formula	CCM, mol/l.
Agenți tensioactivi anionici		
Decanoat de sodiu	$C_9H_{19}COONa$	$9{,}4\cdot10^{-2}$
Dodecanoat de sodiu	$C_{11}H_{23}COONa$	$2{,}5\cdot10^{-2}$
Miristat de sodiu	$C_{13}H_{27}COONa$	$6{,}9\cdot10^{-3}$
Oleat de sodiu	$C_{17}H_{33}COONa$	$1{,}1\cdot10^{-3}$
Dodecilsulfat de sodiu	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	$8{,}1\cdot10^{-3}$
Tetradecilsulfat de sodiu	$C_{14}H_{29}SO_4Na$	$2{,}1\cdot10^{-3}$
Dodecilsulfonat de sodiu	$C_{12}H_{25}SO_3Na$	$9{,}8\cdot10^{-3}$
n-Dodecilbenzensulfonat de sodiu	$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$	$1{,}2\cdot10^{-3}$
Agenți tensioactivi cationici		
Clorură de dodecilamoniu	$C_{12}H_{25}\overset{+}{N}H_3Cl^-$	$1{,}5\cdot10^{-2}$
Clorură de tetradecilamoniu	$C_{14}H_{29}\overset{+}{N}H_3Cl^-$	$2{,}8\cdot10^{-3}$
Clorură de dodecilmetilamoniu	$C_{12}H_{25}CH_3\overset{+}{N}H_2Cl$	$1{,}5\cdot10^{-2}$
Clorură de dodecildimetilamoniu	$C_{12}H_{25}(CH_3)_2\overset{+}{N}HCl^-$	$1{,}6\cdot10^{-2}$
Clorură de dodeciltrimetilamoniu	$C_{12}H_{25}(CH_3)_3\overset{+}{N}Cl^-$	$2{,}0\cdot10^{-2}$
Clorură de dodecilpiridiniu	$C_{12}H_{25}\overset{+}{N}C_5H_5Cl^-$	$1{,}5\cdot10^{-2}$
Agenți tensioactivi neionogeni		
Esterul dodecilic al tetraetilenglicolului	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_4H$	$4{,}0\cdot10^{-5}$
Esterul dodecilic al hexaetilenglicolului	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	$8{,}7\cdot10^{-5}$
Esterul dodecilic al octaetilenglicolului	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$	$8{,}3\cdot10^{-5}$
Esterul dodecilic al dodecaetilenglicolului	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{12}H$	$1{,}4\cdot10^{-4}$

Tabelul 6. Numărul de agregare și masa micelară a AAS în soluții apoase

AAS	Masa micelară	Num. de agreg.	Metoda de determinare
Decilsulfat de sodiu	13000	50	Metoda conductometrică
Dodecilsulfat de sodiu	17800	62	Metoda conductometrică
	23200	80	Prin măsurarea tensiunii superficiale
Dodecilsulfonat de sodiu	25600	89	Metoda conductometrică
	24700	54	Prin măsurarea tensiunii superficiale
Laurat de potasiu	11900	50	Metoda conductometrică
n-Dodecilbenzensulfonat de sodiu	8200	24	Metoda conductometrică
Clorură de dodecilamoniu	12300	55	Metoda conductometrică
Clorură de dodeciltrimetilamoniu	18600	64	Metoda conductometrică
Esterul dodecilic al nonaetiletilenglicolului	38500	63	Metoda conductometrică
Esterul dodecilic al dodecaetilenglicolului	32000	45	Metoda conductometrică

BIBLIOGRAFIE

1. *Chifu E.* Chimie coloidală. Bucureşti, 1969.
2. *Ţilenschi S.* Chimie coloidală. Bucureşti, 1964.
3. *Erdey-Crùz Tibor, Schay Géza.* Chimia fizică teoretică. Bucureşti, 1957. Vol. 1.
4. *Erdey-Crùz Tibor, Schay Géza.* Chimie fizică teoretică. Bucureşti, 1958. Vol. 2.
5. *Mândru Ilie, Ceacăreanu Dumitru M.* Chimia coloizilor şi suprafeţelor. Metode experimentale. Bucureşti, 1976.
6. *Fridrihsberg D. A.* Kurs kolloidnoi himii. Izd. 2-oe. L., 1984.
7. *Şciukin E. D., Perţov A. V., Amelina E. A.* Kolloidnaia himia. M., 1982.
8. *Voiuţki S. S.* Kurs kolloidnoi himii. Izd. 2-oe. M., 1975.
9. *Frolov Iu. G.* Kurs kolloidnoi himii. M., 1982.
10. *Şeludko A. D.* Kolloidnaia himia. Izd. 2-oe. M., 1984.
11. *Carmen Sabău.* Schimbul ionic. Teoria şi apliaţiile sale în chimia analitică. Bucureşti, 1967.
12. Laboratornâe rabotî i zadaci po kolloidnoi himii / Pod red. Iu. G. Frolova, A. S. Grodskogo M., 1986.
13. Praktikum po kolloidnoi himii i elektronnoi mikroskopii / Pod red. S. S. Voiuţkogo, R. M. Panici. M., 1974.
14. *Putilova I. N.* Rukovodstvo k prakticeskim zaneatiam po kolloidnoi himii. Izd. 4-oe. M., 1961.
15. *Grigorov O. N., Karpova I. F., Kozmina Z. P., Tihomolova K. P., Fridrihsberg D. A., Cernoberejski Iu. M.* Rukovodstvo k prakticeskim rabotam po kolloidnoi himii. Izd. 2-oe. M; L., 1964.
16. Lucrări practice de chimie fizică./Sub red. A. Dorabialska. Bucureşti, 1958.
17. *Hurduc N., Odochian L.* Fizico-chimia stării coloidale şi macromoleculare. Lucrări practice. Iaşi, 1977.
18. Praktikum po kolloidnoi himii / Pod red. I. S. Lavrova. M., 1983.
19. *Aivazov B. V.* Praktikum po himii poverhnostnâh iavlenii i adsorbţii. M., 1973.
20. *Mejennâi Ia. F.* Laboratornâi praktikum po fiziceskoi i kolloidnoi himii. M., 1959.
21. Praktikum po fiziceskoi himii / Pod red. I. V. Kudreaşova. Izd. 4-oe. M., 1986.
22. Prakticeskie rabotî po fiziceskoi himii. C. IV. /Pod red. Ia. I. Gherasimova. M., 1962
23. *Malahova A. Ia.* Praktikum po fiziceskoi i kolloidnoi himii. Mensk. 1974.
24. *Poltorak O. M.* Termodinamika v fiziceskoi himii. M., 1991.

INTERPRETAREA DATELOR EXPERIMENTALE

I.1. Erori în măsurătorile fizico-chimice

Lucrările practice de chimie fizică au ca scop obţinerea valorilor numerice ale unor mărimi fizico-chimice. Aceste valori se pot obţine prin determinări experimentale directe sau prin calcule.

Din cauza limitării preciziei aparatelor de măsură şi a metodelor utilizate, precum şi din alte cauze care intervin în procesul de măsurare, nu se poate niciodată măsura exact valoarea reală a unei mărimi. Diferenţa dintre valoarea măsurată şi valoarea adevărată a mărimii se numeşte eroare de măsurare. Tipul de eroare depinde de cauzele care au generat-o.

1. Tipuri de erori. Măsurarea mărimilor fizice conţine întotdeauna o sumă de erori. Aceste erori pot fi împărţite în două clase:

a) erori constante sau sistematice;

b) erori întâmplătoare sau accidentale.

Erorile din prima clasă au ca sursă folosirea scalelor gradate imperfecte sau neaplicarea unui anumit factor de corecţie, de exemplu, când se neglijează anumite corecţii în cântăriri exacte. Din această cauză experimentatorul trebuie să cunoască cauzele erorilor sistematice şi să le îndepărteze sau, cel puţin, să facă o corecţie empirică pentru a elimina efectul lor. Erorile constante pot fi deosebit de serioase, dacă nu se ţine cont de ele, întrucât se repetă în toate măsurătorile oricât de numeroase ar fi. Obişnuit, aceste erori pot fi detectate, dacă se folosesc două sau mai multe procedee experimentale.

Erorile accidentale produc fluctuaţii în măsurători repetate, efectuate aparent în aceleaşi condiţii. Aceste erori se datoresc unor factori perturbatori care scapă controlului experimentatorului. Valoarea erorii accidentale dintr-o singură observaţie nu poate fi presupusă, însă media erorilor accidentale într-o serie mare de observaţii este aproximativ zero.

Presupunem o cantitate oarecare care urmează să fie măsurată a cărei valoare reală s-o notăm cu μ. În general, măsurătoarea se repetă de n ori, obţinându-se:

$$x_1,\ x_2,\ \ldots,\ x_i,\ \ldots,\ x_n$$

valori pentru aceeaşi cantitate. Dacă notăm eroarea constantă cu b şi eroarea accidentală pentru diferite măsurători cu e_1, e_2, ..., e_i, atunci:

$$x_1=\mu+b+e_1$$
$$x_2=\mu+b+e_2$$
$$\cdots\cdots$$
$$x_i=\mu+b+e_i$$
$$\cdots\cdots$$
$$x_n=\mu+b+e_n$$

Adunând cele n ecuaţii şi împărţind prin n, obţinem:

$$\frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} = \frac{n\mu}{n} + \frac{nb}{n} + \frac{\sum_{i=1}^{n} e_i}{n}$$

adică

$$\overline{x} = \mu + b + \overline{e}$$

în care

$$\overline{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \quad \text{şi} \quad \overline{e} = \frac{\sum_{i=1}^{n} e_i}{n}$$

$\overline{x}$ şi $\overline{e}$ fiind mediile aritmetice ale măsurătorilor şi, respectiv, erorilor accidentale. Acum este necesar să facem distincţie între exactitate şi precizie.

2. **Exactitate şi precizie.** Exactitatea unei măsurători sau observaţii se măsoară prin abaterea observaţiei de la valoarea reală, adică prin:

$$x_i - \mu = b + e_i$$

pentru o observaţie i oarecare. Precizia unei măsurători, pe de altă parte, se află prin valoarea cu care se abate măsurătoarea de la media tuturor observaţiilor, adică prin

$$x_i - \overline{x} = e_i - \overline{e} \approx e_i$$

deoarece, după cum s-a remarcat mai sus, $\overline{e} \approx 0$. Astfel o măsurătoare de înaltă precizie implică o mare exactitate numai când eroarea sistematică este neglijabilă, adică când $b = 0$. Evident o mare exactitate implică întotdeauna o mare precizie. De aceea o măsurătoare precisă nu este în mod necesar o măsurătoare exactă, însă o măsurătoare exactă trebuie să fie în acelaşi timp şi precisă.

3. **Metode de evaluare a erorilor.** Metodele statistice sunt cele mai adecvate pentru a evalua precizia rezultatelor experimentale. Când se examinează un număr mare de măsurători reproduse, se vede că ele se plasează în jurul mediei aritmetice a seriei de măsurători cu densitatea cea mai mare în jurul mediei propriu-zise, scăzând repede când valorile diferă mai mult. În multe situaţii distribuţia măsurătorii este simetrică faţă de media calculată şi este cunoscută ca o distribuţie normală.

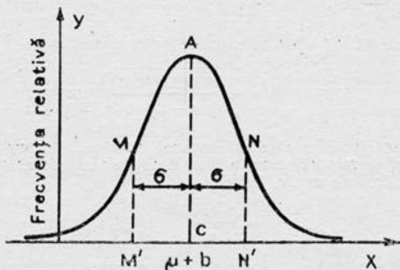


Fig. 1,a. Frecvenţa relativă a valorilor

Figura 1, *a* arată frecvența relativă a valorilor unei măsurători care este normal distribuită. *C* este centrul distribuției, adică valoarea aproximativă în jurul căreia se plasează toate măsurătorile. Pentru măsurători ale căror valori reale sunt μ și în care există o eroare constantă (simetrică) b, centrul distribuției este în $x=\mu+b$. Acest punct este numit medie de populație. Când eroarea constantă este îndepărtată din toate măsurătorile, media de populație coincide cu valoarea reală $x=\mu$. *M* și *N* sunt două puncte de inflexiune pe curba normală și sunt situate la $x=\mu-\sigma$ și $x=\mu+\sigma$, iar $\sigma=M'C=N'C$. σ^2 se numește varianța populației, iar σ devierea standard a populației. Evident σ măsoară lățimea distribuției, reprezentând distanța punctelor de inflexiune față de centrul distribuției.

Ecuația unei distribuții normale a cărei medie este μ și a cărei varianță este σ^2 este dată de:

$$y=\frac{1}{\sqrt{(2\pi)}\sigma}e^{-(x-\mu^{2})/2\;^{2}},\quad -\infty\leqslant x\leqslant+\infty$$

Cei doi parametri specifică complet distribuția. In acest caz se pune problema să evaluăm μ și σ^2 din n observații $x_1, x_2, \ldots, x_n$.

Se poate arăta că pentru o distribuție normală media populației μ este evaluată cel mai bine prin media aritmetică a probei, adică prin:

$$\bar{x}=\frac{x_1+x_2+\ldots+x_n}{n}=\frac{\sum_{i=1}^{n}x_i}{n}$$

Varianța σ^2 poate fi evaluată foarte bine prin:

$$S^2(x)=\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2}{n-1}$$

unde: $\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2$ — suma pătratelor abaterilor citirilor de la valoarea medie; $n-1$ — numărul gradelor de libertate în seria de n citiri.

Pentru calcul este mai convenabil să se facă uz de identitatea:

$$\sum_{i=1}^{n}(x_i-\bar{x})^2=\sum_{i=1}^{n}x_i^2-\frac{\left(\sum_{i=1}^{n}x_i\right)^2}{n}$$

pentru a calcula $S^2(x)$. Astfel, abaterea standard se evaluează din:

$$S(x)=\sqrt{\frac{\Sigma x^2-(\Sigma x)^2/n}{n-1}}$$

Dacă avem o măsurătoare x care este normal distribuită cu media μ și varianța σ^2, putem exprima măsurătoarea în funcție de numărul de abateri standard u prin care aceasta diferă de medie. Astfel:

$$u=\frac{x-\mu}{\sigma}$$

în care u se numește abaterea normală standard corespunzătoare lui x. Se poate dovedi că variabila accidentală este normal distribuită cu media zero și varianța egală cu unitatea, după cum ce arăta în figura 2, a.

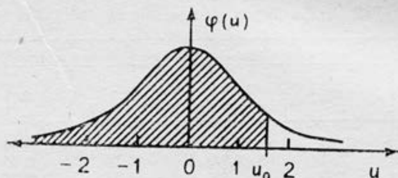


Fig. 2,a. Distribuția normală standard

Ecuația distribuției normale standard este dată de:

$$\Phi(u)=\frac{1}{\sqrt{(2\pi)}}e^{-u^2/2}$$

în care $-\infty<u<+\infty$,

Suprafața din stânga ordonatei pentru $u=u_0$ este reprezentată prin

$$\Phi(u_0)=\int_{-\infty}^{u_0}\Phi(u)\,du=\int_{-\infty}^{u_0}\frac{1}{\sqrt{(2\pi)}}e^{-u^2/2}du$$

Valoarea lui $\Phi(u_0)$ dă posibilitatea ca u să fie mai mic sau, ceea ce este mai folositor, probabilitatea ca măsurătoarea x să fie mai mică sau egală cu $\mu+$ $+u_0\sigma$, adică egală cu valoarea medie plus abaterile standard u_0. Valorile lui $\Phi(u)$ sunt prezentate în tabelul 1, a (se prezintă doar un mic extras).

Din simetria curbei normale și faptul că suprafața totală de sub curbă este egală cu unitatea, reiese că

$$\Phi(-u)=1-\Phi(u)$$

Când abaterea standard σ este exact cunoscută, putem folosi tabelul de mai sus, pentru a face următoarele afirmații:

$$\text{Prob}\,(-1{,}96\leqslant u\leqslant+1{,}96)=\text{Prob}(\mu-1{,}96\,\sigma\leqslant x\leqslant\mu+1{,}96\sigma)=0{,}95$$

adică în medie 95% din citiri trebuie să se afle în domeniul $\mu-1{,}96\sigma$ și $\mu+$ $+1{,}96\sigma$, sau numai 1 din 20 de citiri trebuie să rămână în afara acestor limite:

$$\text{Prob}(u>1{,}64)=\text{Prob}(x>\mu+1{,}64\sigma)=1-0{,}95=0{,}05$$

Această afirmație înseamnă că în medie numai 1 citire din 20 întrece $\mu+$ $+1{,}64\sigma$:

Tabelul 1.a. Valorile lui Φ (u) în funcție de numărul abaterii standard u

u	Φ (u)
1,00	0,8413
1,28	0,9000
1,64	0,9500
1,96	0,9750
2,33	0,9900
2,58	0,9950
3,09	0,9990
3,29	0,9995

Tabelul 2,a. Puncte procentuale în distribuţia *t*

Nr. de grade de libertate	Probabilitatea unei abateri mai mari ca t				
	0,005	0,01	0,025	0,05	0,1
1	63,66	31,82	12,71	6,31	3,08
3	5,84	4,54	3,18	2,35	1,64
5	4,03	3,36	2,57	2,01	1,48
10	3,17	2,76	2,23	1,81	1,37
20	2,85	2,53	2,09	1,72	1,52
120	2,62	2,36	1,98	1,66	1,29
	2,58	2,33	1,96	1,64	1,28

Prob $(u<-3{,}09)=\text{Prob}(x<\mu-3{,}09\sigma)=1-0{,}9990=0{,}001$. Aceasta înseamnă că în medie numai o citire din 100 trebuie să fie mai mică decât $\mu-3{,}09\sigma$. În felul acesta pot fi detectate citirile eronate, verificând câte abateri standard se află în afara mediei. Deoarece numai o observaţie din 100 trebuie să întreacă $\mu+3{,}09\sigma$ sau să fie mai mică decât $\mu-3{,}09\sigma$, aceasta reprezintă un criteriu foarte folositor.

Însă ne interesează, obişnuit, media a n determinări şi nu determinările individuale. Frecvent avem nevoie să cunoaştem cât de precis am determinat valoarea reală pe baza mediei aritmetice $\bar{x}$. Aceasta conduce la a considera distribuţia mediei $\bar{x}$. Când citirile individuale ale lui x sunt normal distribuite cu valoarea medie μ şi varianţa σ, media aritmetică $\bar{x}$ a n determinări este, de asemenea, normal distribuită în jurul aceleiaşi medii μ, însă cu varianţa σ^2/n. Abaterea standard a mediei probei este, astfel, $\sigma/\sqrt{n}$. Pentru ca 95% din valori să se găsească pe media reală când abaterea standard σ este cunoscută, calculăm

$$\bar{x}\pm 1{,}96\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Utilizând aceste limite, media reală μ se află în domeniul $\bar{x}\pm 1{,}96\frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ pentru aproximativ 95 valori din 100. Asemănător 99% limite de precizie pentru μ sunt date de expresia

$$\bar{x}\pm 2{,}58\frac{\sigma}{\sqrt{n}},$$

iar riscul ca media reală μ să se afle în afara acestor limite este de 1%.

4. Verificări bazate pe distribuţia ***t*****.** În practică rareori cunoaştem valoarea σ cu suficientă precizie pentru a utiliza abaterea normală u. Problema care se pune în acest caz este ca, din observaţiile:

$$x_1,\ x_2,\ \ldots,\ x_n$$

în care n este un număr întreg, de obicei între 2 şi 10, limitele să se găsească pe valoarea medie reală μ. Aceasta se poate face cu ajutorul aşa-numitei distribuţii t. Când se înlocuieşte σ în $(\bar{x}-\mu)/\left[\frac{\sigma}{\sqrt{n}}\right]$ cu $S(x)$, expresia devine $(\bar{x}-\mu)/(S/\sqrt{n})$.

În cazul dat există o incertitudine în numitorul acestei expresii, deoarece S se bazează pe n observaţii, care conţin erori accidentale. Se poate arăta că $(\bar{x}-\mu)/(S/\sqrt{n})$ are o distribuţie t cu $(n-1)$ grade de libertate, când citirile fac parte dintr-o distribuţie normală. Diferite puncte procentuale pentru t au fost tabelate pentru diverse numere de grade de libertate. Un extras din datele tabelate pentru t este dat în tabelul 2, a.

Când avem n citiri:

$$x_1, x_2, \dots, x_n$$

care sunt normal distribuite, trebuie să calculăm media aritmetică:

$$\bar{x} = \frac{\Sigma x}{n}$$

şi varianţa probei:

$$S^2 = \frac{\Sigma x^2 - \frac{(\Sigma x)^2}{n}}{n-1}$$

şi deci eroarea standard:

$$S(\bar{x}) = \sqrt{\frac{S^2}{n}}$$

Abaterea valorii medii a probei $\bar{x}$ de la valoarea mediei reale μ este atunci exprimată în funcţie de eroarea standard calculată $S(\bar{x})$, considerând un factor t, care se bazează pe $(n-1)$ grade de libertate, de exemplu: $t_{n-1} = \frac{\bar{x}-\mu}{S(\bar{x})}$.

Tabelul de mai sus se poate folosi pentru a face următoarele afirmaţii: $\mathrm{Prob}[t_5 = (\bar{x}-\mu)/S(\bar{x}) > 2{,}01] = 0{,}05$, când media se bazează pe 6 citiri, de exemplu:

$$P[\bar{x} > \mu + 2{,}01 S(\bar{x})] = 0{,}05$$

care înseamnă că valoarea medie a probei bazată pe 6 citiri va întrece media reală cu mai mult de 2,01 erori standard numai o dată din 20 de cazuri.

Putem calcula de asemenea 95% limite de precizie pentru media reală din:

$$\bar{x} \pm t_{n-1}(P=0{,}025)S(\bar{x})$$

sau 99% limite de precizie din:

$$\bar{x} \pm t_{n-1}(P=0{,}005)S(\bar{x})$$

Exemplu. Presupunem şase determinări ale unei oarecare cantităţi ale căror rezultate sunt: 4,71; 4,69; 4,73; 4,70; 4,68; 4,74.

Putem folosi asemenea date pentru a evalua valoarea reală a cantităţii măsurate împreună cu limitele de precizie, dacă presupunem că nu există nici o eroare sistematică. Vom utiliza datele de mai sus pentru a ilustra acest caz.

Deoarece evaluarea preciziei măsurătorilor se bazează pe variabilitatea relativă a măsurătorilor, îndepărtarea unei constante din toate măsurătorile în scopul simplificării relaţiilor nu va afecta abaterea standard sau eroarea standard. Scădem 4,68 din toate măsurătorile, deşi şi 4,69 sau 4,70 ar fi tot aşa de bine. Cele şase măsurători ale lui x se simplifică prin transformarea:

$$y = x - 4{,}68$$

la 0,03; 0,01; 0,05; 0,02; 0,00; 0,06:

$$n = 6$$

$$y = 0{,}17; \quad \bar{y} = \frac{\Sigma y}{n} = \frac{0{,}17}{6} = 0{,}0283$$

$$\Sigma y^2 = 0{,}0075; \quad \frac{(\Sigma y)^2}{n} = \frac{(0{,}17)^2}{6} = \frac{0{,}0289}{6} = 0{,}0004817$$

Varianța probei:

$$S^2(y) = \frac{\Sigma y^2 - (\Sigma y)^2/n}{n-1} = \frac{0,0075-0,004817}{5} = \frac{0,002683}{5} = 0,0005366 = S^2(x)$$

abaterea standard a unei singure citiri este:

$$S(x) = \sqrt{(0,0005366)} = 0,0232$$

Eroarea standard $S(\bar{x})$ este dată de:

$$S(\bar{x}) = \frac{S(x)}{\sqrt{n}} = \frac{0,0232}{\sqrt{6}} = \frac{0,0232}{2,449} = 0,00947$$

$$x = 4,68 + y = 4,68 + 0,283 = 4,7083$$

95% limite de precizie pentru valoarea medie reală sunt date de:

$$x \pm t_{n-1}(P=0,025)S(\bar{x})$$

de exemplu:

$$4,7083 \pm t_5(P=0,025)\cdot 0,00947 = 4,7083 \pm 2,57\cdot 0,00947 = 4,7083 \pm$$
$$\pm 0,0243 = 4,6840 \text{ și } 4,7326$$

Valoarea reală se evaluează ca fiind 4,708 cu o precizie de 95% în domeniul de valori 4,684 și 4,733.

Vom considera acum cazul când avem la dispoziție două serii de citiri pentru o oarecare cantitate. Numărul de citiri din fiecare serie nu trebuie să fie egal. Rezultatele le putem nota după cum urmează:

$$x_1, x_2, \ldots, x_m$$
$$y_1, y_2, \ldots, y_n$$

în care avem n citiri în prima serie și n citiri în cea de a doua. Rezultatele le putem obține măsurând aceeași cantitate prin două metode diferite. In acest caz apar două întrebări, la care trebuie să se dea răspuns.

a) Eroarea este aceeași în ambele serii de date?

b) Cele două serii de date au aceeași valoare medie?

In primul rând, se calculează valoarea medie și varianța pentru ambele serii separat, astfel pentru prima serie:

$$\bar{x} = \frac{\Sigma x}{m};\ S^2(x) = \frac{\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2/m}{m-1}$$

a doua serie:

$$\bar{y} = \frac{\Sigma y}{n};\ S^2(y) = \frac{\Sigma y^2 - (\Sigma y)^2/n}{n-1}$$

Pentru a verifica dacă erorile sunt aceleași pentru ambele serii de date, considerăm raportul dintre varianța mai mare și cea mai mică. Raportul $\frac{S^2_{max}}{S^2_{min}}$ prezintă o distribuție F cu v_1 și v_2 grade de libertate. Scriem:

$$F_{V_1V_2} = \frac{S^2_{max}}{S^2_{min}}$$

unde $V_{1(2)}$ — numărul de grade de libertate pentru $S^2_{max(min)}$.

Tabelul 3,a. Valorile critice ale distribuției *F* bazate pe un grad de probabilitate de 5%

V_2/V_1	$F_{V_1V_2}$						
	1	2	3	4	5	6	10
1	648	800	864	900	922	937	969
2	38,5	39,0	39,2	39,2	39,3	39,3	39,4
3	17,4	16,0	15,4	15,1	14,9	14,7	14,4
4	12,2	10,7	9,68	9,60	9,36	9,20	8,84
5	10,0	8,43	7,76	7,39	7,15	6,98	6,62
6	8,81	7,26	6,60	6,23	5,99	5,82	5,46

In tabelul 3, a se dau câteva valori critice pentru *F*. Când raportul *F* calculat întrece valoarea totală corespunzătoare, putem presupune că cele două varianțe sunt mult diferite pentru gradul de probabilitate de 5%. Vom face comparația numai în cazul când cele două serii de date au aceeași precizie, adică când raportul *F* calculat nu este semnificativ. In acest scop avem două evaluări independente ale aceleiași variante σ^2: $S^2(x)$ pentru $m-1$ grade de libertate și $S^2(y)$ pentru $n-1$ grade de libertate. Cele două evaluări ale variantei pot fi combinate, pentru a obține una singură, și anume:

$$S^2=\frac{(m-1)S^2(x)+(n-1)S^2(y)}{m+n-2}=\frac{\Sigma x^2-(\Sigma x)\frac{2}{m}+\Sigma y^2-(\Sigma y)\frac{2}{n}}{m+n-2}$$

Eroarea standard a diferenței dintre cele două valori medii experimentale este dată de:

$$S(\overline{x}-\overline{y})=\sqrt{\left[S^2\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{n}\right)\right]}$$

Dacă valoarea calculată a lui $t_{m+n-2}(P=0{,}025)$ întrece valoarea tabelată, înseamnă că cele două medii sunt diferite la un grad de probabilitate de 5%. Mai jos se dă un exemplu pentru a ilustra succesiunea calculelor matematice.

Exemplu. O oarecare cantitate a fost determinată prin două metode diferite. Rezultatele sunt prezentate mai jos:

metoda 1: 30,01; 30,00; 30,03; 30,04; 30,01; 30,03

metoda 2: 30,07; 30,04; 30,06; 30,05; 30,08

Pentru a simplifica calculul, vom scădea 30 din toate citirile înainte de a începe calculul. Transformările sunt:

$$u=x-30{,}00$$
$$v=y-30{,}00$$

Metoda 1:

$m=6$; $\Sigma(u-\overline{u})^2=\Sigma u^2-\frac{(\Sigma u)^2}{m}$

$\Sigma u=0{,}12$

$\overline{u}=0{,}02$

$\Sigma u^2=0{,}0036$

$$\frac{(\Sigma u)^2}{m}=\frac{(0{,}12)^2}{6}=0{,}0024$$

$$\Sigma(u-\overline{u})^2=0{,}0036-0{,}0024=0{,}0012$$

$$S^2(u)=\frac{0{,}0012}{6-1}=0{,}00024=S^2(x)$$

Metoda 2:

$n=5$
$\Sigma y=0{,}30$
$\overline{v}=0{,}06$
$\Sigma v^2=0{,}0190$

$$\frac{(\Sigma v)^2}{n}=\frac{(0{,}30)^2}{S}=0{,}0180$$

$$\Sigma(v-\overline{v})^2=\Sigma v^2-\frac{(\Sigma v)^2}{n}=$$

$$=0{,}0190-0{,}0180=0{,}0010$$

$$S^2(v)=\frac{0{,}0010}{5-1}=0{,}00025=S^2(y)$$

Se obține o valoare mai mare pentru varianță, întrucât metoda a doua se bazează pe patru grade de libertate. De aceea $S^2(y)$ se împarte la $S^2(x)$ și se obține raportul:

$$F_{4,5}=\frac{S^2(y)}{S^2(x)}=\frac{0{,}00025}{0{,}00024}=1{,}04$$

Deoarece $F_{4,5}$ este mai mic decât $F_{4,5}(P=0{,}05)=7{,}39$, nu există nici o dovadă că cele două metode prezintă precizii diferite. Valoarea combinată a varianței:

$$S^2=\frac{0{,}0012+0{,}0010}{6+5-2}=\frac{0{,}0022}{9}=0{,}0002444$$

Eroarea standard a diferenței dintre valorile medii ale celor două metode este dată de:

$$S(\overline{x}-\overline{y})=\sqrt{\left[S^2\left(\frac{1}{m}+\frac{1}{n}\right)\right]}=\sqrt{\left[0{,}0002444\left(\frac{1}{6}+\frac{1}{5}\right)\right]}=$$
$$=\sqrt{0{,}000089628}$$

Pentru a verifica importanța diferenței dintre x și y, calculăm:

$$t_{m+n-2}=\left|\frac{\overline{x}-\overline{y}}{S(\overline{x}-\overline{y})}\right|;\ t_9=\frac{0{,}040}{0{,}00947}=4{,}22>$$

$$t_{6+5-2}=\left|\frac{30{,}02-30{,}06}{0{,}00947}\right|;\ >t_9(P=0{,}025)=2{,}26$$

Deoarece t_9 întrece valoarea tabelată a lui $t_9(P=0{,}025)=2{,}26$, $\overline{x}$ și $\overline{y}$ sunt mult diferite.

Valoarea medie în metoda 2 este cu 0,040 mai mare decât în metoda 1 în limitele de precizie de 95%:

$$0{,}040\pm t_9(P=0{,}025)\,S(\overline{x}-\overline{y})=0{,}040\pm 2{,}26\times$$
$$\times 0{,}00947=0{,}040\pm 0{,}021=0{,}019 \text{ și } 0{,}061$$

5. Transformarea liniară. In multe lucrări se observă existența unei variabile y la n valori diferite ale unei variabile independente x. Cele n perechi de citiri pot fi notate în felul următor:

$$(x_1, y_1),\ (x_2, y_2),\ \ldots,\ (x_i, y_i),\ \ldots,\ (x_n, y_n)$$

Adesea este necesar să obținem o relație dintre x și y, când ea există. In primul rând, trebuie întotdeauna să se reprezinte cele n puncte pe un grafic. Din grafic în general se poate vedea dacă cele două variabile sunt corelate sau nu, și când sunt corelate, dacă relația este liniară sau nu. Când relația dintre x și y nu este liniară, relația dintre limita erorilor experimentale frecvent se reprezintă printr-un polinom de forma:

$$y=a_0+a_1x+a_2x^2+\ldots+a_px^p$$

în care p este un număr întreg mic. Dacă folosim relația

$$a_0+a_1x_i+a_2x_i^2+...+a_px_i^p$$

pentru a presupune y_i, eroarea va fi:

$$y_i-(a_0-a_1x_i+a_2x_i^2+...+a_px_i^p)=e_i$$

Constantele a_0, a_1, ... , a_p din polinomul de gradul p sunt alese în așa fel încât suma pătratelor diferențelor să fie minimă:

$$S=\sum_{i=1}^{n} e_i^2=\sum_{i=1}^{n}(y_i-a_0-a_1x_i^2-a_1x_i, ..., a_px_i^p)^2$$

Când S este minim:

$$\frac{\partial S}{\partial a_0}=0, \quad \frac{\partial S}{\partial a_1}=0, \quad ..., \quad \frac{\partial S}{\partial a_p}=0$$

Aceste $(p+1)$ ecuații cu $(p+1)$ necunoscute pot fi rezolvate ca un set de ecuații liniare simultane pentru a obține valorile:

$$a_0, a_1, ..., a_p.$$

Metoda de evaluare de mai sus reprezintă un caz al metodei celor mai mici pătrate.

Metoda de mai sus va fi exemplificată pentru cazul simplu când x și y sunt corelați liniar prin ecuația:

$$y=a_0+a_ix$$

In acest caz

$$S=\sum_{i=1}^{n}(y_i-a_0-a_1x_i)^2$$

$$\frac{\partial S}{\partial a_0}=\sum_{i=1}^{n}-2(y_i-a_0-a_ix_i)$$

și

$$\frac{\partial S}{\partial a_1}=\sum_{i=1}^{n}-2x_i(y_i-a_0-a_1x_i)$$

Egalând fiecare derivată cu zero, împărțind ambele părți cu —2 și sistematizând, obținem:

$$na_0+\sum_{i=1}^{n}x_ia_1=\sum_{i=1}^{n}y_i$$

$$\sum_{i=1}^{n}x_ia_0+\sum_{i=1}^{n}x_i^2a_i=\sum_{i=1}^{n}x_iy_i$$

Din date este necesar să se calculeze:

$$\sum_{i=1}^{n}x_i; \quad \sum_{i=1}^{n}y_i; \quad \sum_{i=1}^{n}x_i^2; \quad \sum_{i=1}^{n}x_iy_i$$

Aceste valori se introduc în cele două ecuații și se determină a_0 și a_1. Soluțiile acestor ecuații pot fi exprimate sub forma:

$$a_1 = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i / n}{\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2 / n}$$

și $a_0 = \overline{y} - a_i \overline{x}$

Valorile lui a_0 și a_1 se introduc în ecuația $y = a_0 + a_1 x$ pentru a obține dreapta cea mai probabilă pentru evaluarea lui y în funcție de x.

Această ecuație este cunoscută ca ecuația de regresie liniară a lui y din x. Valoarea a_1 se referă la coeficientul de regresie liniară a lui y din x și este calculabil ca panta dreptei; aceasta măsoară variația valorii y pe unitatea de variație a lui x.

Când cele x măsurători sunt fără erori și ordonatele y sunt normal distribuite în jurul dreptei cu variația egală cu σ^2, pentru fiecare valoare a lui x se poate evalua σ^2 cu relația:

$$S^2 = \frac{\left(\Sigma y^2 - \frac{(\Sigma y)^2}{n}\right) - \frac{[\Sigma xy - (\Sigma x \Sigma y)/n]^2}{\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2/n}}{n-2}$$

Folosind S^2, putem corela 95% limite de precizie cu gradientul evaluat a_1, calculând:

$$a_1 \pm t_{n-2}(P=0{,}025) \sqrt{\left(\frac{S^2}{\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2/n}\right)}$$

unde: a_0 reprezintă intersecția dreptei cu axa x. 95% limite de precizie pot fi corelate cu a_0 calculând:

$$a_1 \pm t_{n-2}(P=0{,}025) \sqrt{\left[S^2\left(\frac{1}{n} + \frac{\overline{x}^2}{\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2/n}\right)\right]}$$

In scopul evaluării lui y pentru o oarecare valoare x_0, de exemplu x, putem utiliza dreapta cea mai probabilă: înlocuind $x = x_0$ în ecuația $y = a_0 + a_1 x$, obținem $y = a_0 + a_1 x_0$. Cele 95% limite de precizie se obțin pe baza acestei evaluări din:

$$(a_0 + a_1 x_0) \pm t_{n-2}(P=0{,}025) \sqrt{\left[S^2\left(\frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \overline{x})^2}{\Sigma x^2 - (\Sigma x)^2/n}\right)\right]}$$

Vom ilustra cele relatate până acum cu ajutorul unui exemplu. Folosind cinci perechi de citiri pentru care trebuie să evaluăm o ecuație liniară ce corelează cele două valori x și y, respectiv y în funcție de x:

x	0,04	0,36	0,41	0,42	0,44
y	117	96	90	88	86

In primul rând, se reprezintă grafic datele pentru a vedea care este tipul de relație dintre x și y, după cum se arată în figura 3,a.

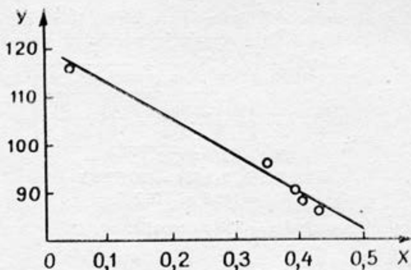


Fig. 3,a. Scăderea liniară a lui y în funcție de x

Relația dintre x și y este aproximativ liniară. Pentru a evalua ecuația $y=a_0+a_1x$, considerăm:

$$n=5;\ \Sigma x=1{,}67;\ \Sigma y=477$$

$$\Sigma x^2=0{,}06693;\ \Sigma xy=150{,}318$$

$$\frac{(\Sigma x)^2}{n}=0{,}55778;\quad \frac{\Sigma x \Sigma y}{n}=159{,}318$$

$$\Sigma x^2-\frac{(\Sigma x)^2}{n}=0{,}11152;\quad \Sigma xy-\frac{\Sigma x\Sigma y}{n}=-8{,}378$$

$$\Sigma y^2=46145$$

$$\frac{(\Sigma y)^2}{n}=45505{,}8;\quad \Sigma y^2-\frac{(\Sigma y)^2}{n}=639{,}2$$

$$a_1=\frac{\Sigma xy-\Sigma x\Sigma y/n}{\Sigma x^2-(\Sigma x)^2/n}=\frac{8{,}378}{0{,}11152}=75{,}16$$

și

$$a_0=\overline{y}-a_1\overline{x}=\frac{477}{5}-(-75{,}16)\frac{1{,}67}{5}=95{,}4+(75{,}16\cdot 0{,}334)=120{,}5$$

Astfel, dreapta cea mai adecvată pentru evaluarea lui y în funcție de x este dată de relația:

$$y=120{,}5-75{,}16x$$

Varianța reziduală se calculează cu ajutorul relației:

$$S^2=\left[\Sigma y^2-\frac{(\Sigma y)^2}{n}-\frac{(\Sigma xy-\Sigma x\Sigma y/n)^2}{\Sigma x^2-(\Sigma x)^2/n}\right]/(n-2)=\left(639{,}2-\frac{(-8{,}378)^2}{0{,}11152}\right)/3=$$

$$=(639{,}2-629{,}6)/3=\frac{9{,}6}{3}=3{,}2$$

Pe baza gradientului evaluat, cu ajutorul relației de mai jos, sunt date 99% limite de precizie:

$$a_1\pm t_{n-2}(P=0{,}025)\sqrt{\left(\frac{S^2}{\Sigma x^2-(\Sigma x)^2/n}\right)}=-75{,}16\pm t_3(P=0{,}025)\sqrt{\left(\frac{3{,}2}{0{,}11152}\right)}=$$

$$=-75{,}16\pm 3{,}18\sqrt{28{,}6944)}=-75{,}16\pm(3{,}18\cdot 5{,}36)=$$

$$=-75{,}16\pm 17{,}04=-92{,}2 \text{ și } -58{,}1$$

Pe bază de valori inițiale a_0, 99% limite de precizie sunt date de:

$$a_0 \pm t_3(P=0{,}025) \sqrt{\left[S^2\left(\frac{1}{n}+\frac{\overline{x^2}}{\Sigma x^2-(\Sigma x)^2/n}\right)\right]}=$$

$$=120{,}5\pm3{,}18\sqrt{\left[3{,}2\left(\frac{1}{5}+\frac{(0{,}334)^2}{0{,}11152}\right)\right]}=$$

$$=120{,}5+3{,}18\cdot\sqrt{(3{,}2\cdot1{,}200)}=$$

$$=120{,}5\pm(3{,}18\cdot1{,}96)=120{,}5\pm6{,}2=$$

$$=114{,}3 \text{ și } 126{,}7$$

Dacă vrem să calculăm y când $x=0{,}20$ cu ecuația:

$$y=120{,}5-75{,}16x$$

$$y=120{,}5-(75{,}16\cdot0{,}20)=105{,}4$$

Pe baza acestei valori, 95% limite de precizie sunt date de:

$$105{,}4\pm t_3(P=0{,}025)\sqrt{\left[S^2\left(\frac{1}{n}+\frac{(x_0-\bar{x})^2}{\Sigma x^2-(\Sigma x)^2/n}\right)\right]}=$$

$$=105{,}4\pm3{,}18\sqrt{\left[\left(3{,}2\,\frac{1}{5}+\frac{0{,}20-0{,}334}{0{,}11152}\right)\right]}=$$

$$=105{,}4\pm3{,}18\sqrt{(3{,}2\cdot0{,}3165)}=$$

$$=105{,}4\pm3{,}18\sqrt{(1{,}0128)}=105\pm3{,}20=$$

$$=102{,}2 \text{ și } 108{,}6$$

6. Erori maxime. Frecvent, din cauza timpului limitat, în laboratorul de chimie fizică nu este posibil să se repete măsurătorile. In asemenea situații lipsa reproducerilor exclude estimarea preciziei cantităților determinate experimental. Totuși, cunoscând erorile maxime conținute în cantitățile măsurate direct cum ar fi cantitățile cântărite, volume, presiuni, temperaturi etc., erorile maxime pot fi calculate din rezultatele deduse cu ajutorul acestor valori.

O temperatură, citită vizual, pe un termometru gradat în zecimi de grad Celsius poate avea o eroare de, cel mult, ±0,1°C, dacă neglijăm erorile constante. Pe o biuretă calibrată corect putem citi fiecare 0,1 ml, folosind o lentilă, cu o precizie de ±0,02 ml. In acest mod pot fi calculate erorile maxime pentru toate măsurătorile directe.

Cele mai multe rezultate experimentale care ne interesează se pot obține calculând o funcție oarecare a cantităților măsurate direct: $x, y, z, \ldots$. Astfel, dacă notăm cantitatea determinată indirect cu u:

$$u=u(x, y, z, \ldots)$$

De exemplu, greutatea moleculară M se obține din măsurători de presiune, volum, temperatură și greutate folosind formula

$$M=\frac{WRT}{pV}$$

în care R este constanta gazelor. Este necesară o metodă pentru evaluarea erorii maxime ΔM a lui M, când se cunosc erorile maxime ΔW, ΔT, $|\Delta P|$ și $|\Delta V|$.

Notând erorile maxime pozitive ale lui $x, y, z, \ldots$ cu $|\Delta x|$, $|\Delta y|$, $|\Delta z|$, ... și eroarea pozitivă maximă a lui u, care provine din aceste valori, prin $|\Delta u|$ și care se poate calcula din dezvoltarea în serie Taylor, neglijând termenii superiori în:

$$|\Delta x|,\ |\Delta y|,\ |\Delta z|,\ \ldots$$

$$|\Delta u| \approx \left|\frac{\partial u}{\partial x}\right| |\Delta x| + \left|\frac{\partial u}{\partial y}\right| |\Delta y| + \left|\frac{\partial u}{\partial z}\right| |\Delta z| + ... \quad (1)$$

Această aproximare este suficientă pentru erori care nu depășesc câteva unități de procent din valoarea măsurătorilor.

Suma sau diferența a două măsurători este foarte frecvent folosită; de exemplu, diferența a două temperaturi se utilizează pentru a determina creșterea temperaturii.

Generalizând:

$$u = x \pm y$$

$$\left|\frac{\partial u}{\partial x}\right| = 1$$

și:

$$\left|\frac{\partial u}{\partial y}\right| = |\pm 1| = 1$$

De aceea din ecuația (1):

$$|\Delta u| = |\Delta x| + |\Delta y|$$

Exemplu. Temperatura inițială $\theta_0 = 25° \pm 0{,}1°C$. Temperatura finală $\theta = 75° \pm \pm 0{,}1°C$. Creșterea temperaturii $\theta - \theta_0 = 50° \pm 0{,}2°C$. Dacă $u = xyz$.

$$\frac{\partial u}{\partial x} = yz, \quad \frac{\partial u}{\partial y} = xz; \quad \frac{\partial u}{\partial z} = xy$$

$$|\Delta u| = |yz|\,|\Delta x| + |xz|\,|\Delta y| + |xy|\,|\Delta z|$$

care la împărțire prin $u = xyz$, se reduce la

$$\frac{|\Delta u|}{|u|} = \frac{|\Delta x|}{|x|} + \frac{|\Delta y|}{|y|} + \frac{|\Delta z|}{|z|}$$

Prin înmulțire cu 100 obținem relația dintre erorile procentuale și anume: Eroarea procentuală a unui produs = suma erorilor procentuale ale măsurătorilor individuale.

Exemplu. Într-o determinare calorimetrică, căldura de neutralizare se obține din procesul a trei cantități, și anume:
Căldura de neutralizare = cantitatea luată în lucru · echivalentul total în apă × × creșterea de temperatură.

Dacă erorile procentuale ale celor trei cantități din partea dreaptă a ecuației de mai sus sunt 1; 2 și, respectiv, 4%, eroarea procentuală a căldurii de neutralizare este suma a celor trei procentaje, adică ±8%.

Se dau următoarele rezultate importante în măsurătorile fizico-chimice:

eroarea % a lui $x^n = n \cdot$ eroarea % a lui x

eroarea % a lui $\frac{x}{y}$ = suma erorilor % ale lui x și y

eroarea lui $\ln x = \frac{|\Delta x|}{|x|}$ = eroarea relativă a lui x

Exemplu. Pentru o reacție de ordinul unu:

$$kt = \ln \frac{a}{a - c}$$

Dacă, într-o lucrare, $a/(a-c) = 2$, erorile % ale lui a și $a-c$ sunt ambele 2% și $t = 10{,}0 \pm 0{,}1$ min; putem aplica rezultatele de mai sus pentru a determina eroarea maximă a constantei vitezei de reacție k:

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-c}=\frac{1}{10}\ln 2=0{,}0693.$$

Observând că k este câtul dintre $\ln[a/(a-c)]$ şi t, putem aplica rezultatul de mai sus pentru eroarea procentuală a unui raport:

eroarea % a lui k=eroarea % a lui t+eroarea % a lui

$$\ln\frac{a}{a-c}=\frac{|\Delta t|}{t}\cdot 100+\frac{\text{eroarea }\ln[a/(a-c)]\cdot 100}{\ln[a/(a-c)]}=$$

$$=\frac{0{,}1\cdot 100}{10}\cdot\frac{\text{eroarea \% a lui } a+\text{eroarea \% a lui } (a-c)}{\ln 2}=$$

$$=1+\frac{2+2}{0{,}693}=1+\frac{4}{0{,}693}\approx 7\%$$

$$\Delta k\approx\frac{7}{100}k=\frac{7}{100}\cdot 0{,}0694=0{,}005$$

$$k=0{,}069\pm 0{,}005\ \text{min}^{-1}$$

Acelaşi rezultat se poate obţine aplicând formula generală (1):

$$k=\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-c}=\frac{1}{t}\ln\frac{a}{x}$$

în care:

$$(a-c)=x$$

$$\left|\frac{\partial k}{\partial t}\right|=\left|-\frac{1}{t^2}\ln\frac{a}{a-c}\right|=\frac{k}{t}$$

$$\left|\frac{\partial k}{\partial a}\right|=\frac{1}{ta}\left|\frac{\partial k}{\partial x}\right|=\left|\frac{-1}{tx}\right|=\frac{1}{tx}$$

$$\Delta k=\left|\frac{\partial k}{\partial t}\right||\Delta t|+\left|\frac{\partial k}{\partial a}\right||\Delta a|+\left|\frac{\partial k}{\partial x}\right||\Delta x|=$$

$$=k\frac{\Delta t}{t}+\frac{1}{t}\cdot\frac{|\Delta a|}{a}+\frac{1}{t}\cdot\frac{|\Delta x|}{x}=$$

$$=0{,}0693\cdot\frac{0{,}1}{10}+\frac{1}{10}\cdot\frac{2}{100}+\frac{1}{10}\cdot\frac{2}{100}=0{,}004693\approx 0{,}005\ \text{min}^{-1}$$

1.2. Reprezentarea datelor experimentale

Datele experimentale pot fi prezentate în trei forme de bază: tabele, grafice şi ecuaţii.

1. Reprezentarea sub formă de tabele. Tabelele pot fi împărţite în trei clase: tabele calitative, statistice şi funcţionale. O tabelă statistică, după cum arată numele, este aceea în care sunt inserate datele determinate statistic. Pentru chimia fizică însă de o importanţă primordială sunt tabelele funcţionale.

Intr-un tabel funcţional sunt prezentate valorile unei variabile independente x şi dependente y. Tabelul are un titlu complet, dar scurt, şi fiecare coloană începe cu indicarea denumirii şi unităţilor cantităţii tabelate. Alegerea variabilei independente este, într-o oarecare măsură, arbitrară, însă ea trebuie să fie simplă, cum ar fi de exemplu, temperatura, distanţa etc. Variabila dependentă este preferabil să fie dată sub formă de date apropiate ca valori. Aceste date se obţin reprezentând grafic valorile obţinute iniţial; se trasează o curbă continuă, cu ajutorul căreia se poate citi apoi orice valoare pentru variabila dependentă. Se poate obţine, de asemenea, ecuaţia curbei şi astfel datele pot fi calculate, din această ecuaţie, la orice valoare dorită a variabilei independente.

Aceste principii sunt ilustrate în tabelul 4, a, în care sunt date valorile presiunii de vapori a acetonei ca o funcţie de temperatură.

In coloana a doua a tabelului, sunt date valorile obţinute din curba presiunii de vapori în funcţie de T, figura 4, *a*. In a treia coloană sunt prezentate valorile obţinute din dreapta din figura 5, a, care a fost obţinută din aceleaşi date experimentale. In a patra coloană sunt date valorile calculate cu ajutorul ecuaţiei

$$\log P = m\left(\frac{1}{T}\right) + b$$

unde constantele au fost evaluate prin metoda celor mai mici pătrate.

In realitate, nici una din aceste metode nu dă valori prea apropiate, calitativ superioare în acest caz particular, din următoarele motive:

a) La trasarea curbei P ca o funcţie de T, deşi aceasta reprezintă cea mai bună aproximare pentru forma funcţională corectă, se va comite o mică eroare dacă citirile se fac pur vizual.

b) Reprezentând grafic $\lg P$ în funcţie de T, din ecuaţia (1) şi cu constantele determinate prin metoda celor mai mici pătrate, s-ar obţine o dreaptă. Aceasta ar fi metoda cea mai exactă de obţinere a valorilor apropiate. Dar cea mai bună reprezentare, prin diferite puncte, constituie totuşi o curbă, Dacă însă precizia măsurătorilor nu este suficientă, este imposibil ca această curbură să fie trasată cu certitudine.

Dacă s-ar folosi o ecuaţie cu trei constante de forma:

$$\log P = m\left(\frac{1}{t}\right) + a \log T + b$$

sau mai potrivită

$$\log P = \left[\frac{A}{(T+C)}\right] + B$$

în locul ecuaţiei (1) (metoda celor mai mici pătrate sau chiar o metodă aproximativă pentru evaluarea constantelor) s-ar obţine valori apropiate calitativ superioare. In acest caz însă calculele sunt mult mai laborioase.

c) Procedeul obişnuit, cu utilizarea dreptei din figura 4, include erorile întâlnite în celelalte două metode.

2. Reprezentarea datelor prin grafice. Graficele prezintă multe avantaje care pledează pentru folosirea lor în reprezentarea datelor experimentale. Unul din cele mai importante avantaje este faptul că ele pot pune în evidenţă maxime, minime, puncte de inflexiune sau alte trăsături caracteristice, care ar putea fi trecute cu vederea într-o reprezentare tabelară sau cu ajutorul unei ecuaţii; mai mult decât se poate realiza prin diferenţierea şi integrarea grafică, care, în foarte multe cazuri, sunt greoaie şi nepractice.

Principalele etape care trebuie urmărite într-o reprezentare grafică sunt următoarele:

a) Alegerea hârtiei pentru reprezentarea grafică. Hârtia milimetrică cu coordonate rectangulare obişnuite este adecvată pentru marea majoritate a scopurilor. Când una din coordonate urmează să fie logaritmul unei variabile observate, se foloseşte hârtie semilogaritmică; când ambe-

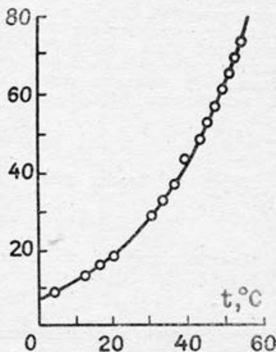


Fig. 4,a. Presiunea de vapori ca o funcţie de temperatură

lele variabile sunt logaritmice, se foloseşte hârtie logaritmică, adică pe ambele coordonate avem logaritmi şi nu numere propriu-zise. De asemenea, în scopuri speciale se poate utiliza hârtie care are coordonate triunghiulare.

b) Alegerea scării coordonatelor. Pentru o bună alegere a acestei scări putem folosi următoarele cinci reguli:

— Variabila independentă se va reprezenta de-a lungul axei x.

— Scara trebuie astfel aleasă încât coordonatele oricărui punct de pe reprezentarea grafică să se poată citi repede şi uşor.

— Scara se numerotează în aşa fel încât curba care rezultă să se extindă atât cât permite hârtia, cu condiţia ca impreciziile de măsurare să nu corespundă la mai mult de una sau două din diviziunile cele mai mici.

— Variabilele trebuie alese astfel încât reprezentarea rezultantă să tindă cât mai mult către o dreaptă.

— Curba sau dreapta să aibă pe cât posibil o pantă geometrică egală cu unitatea.

c) Notarea scării coordonatelor. Coordonatele se notează cu numele cantităţi reprezentate pe axa respectivă împreună cu unităţile în care se face măsurătoarea.

d) Reprezentarea datelor. Fiecare punct trebuie să fie înconjurat de un simbol adecvat, cum ar fi de exemplu un cerc. In măsura în care este practicabil, se obişnuieşte ca dimensiunea simbolului să corespundă aproximativ cu precizia determinării.

Când se trasează mai multe curbe pe aceeaşi hârtie milimetrică, este necesar să se utilizeze simboluri diferite pentru fiecare serie de date.

e) Potrivirea curbei pe punctele reprezentate. Dacă avem suficiente puncte şi relaţia care leagă cele două variabile este bine definită, se trasează curba în aşa fel încât să treacă prin cele mai multe puncte. In general vorbind, inflexiunile vor fi absente; totuşi dacă asemenea neregularităţi sunt mai mari decât erorile experimentale, acestea nu trebuie ignorate. Un punct de inflexiune pe o curbă de răcire a unui aliaj topit indică punctul de congelare.

Există o tendinţă generală de a subestima importanţa punctelor de capete (de început şi sfârşit): adesea aceste puncte sunt cele mai puţin exacte.

f) Titlul graficului. Acesta trebuie să includă mai mult sau mai puţin complet ceea ce reprezintă graficul respectiv şi poate fi plasat direct pe grafic sau sub figura propriu-zisă.

3. Reprezentarea datelor prin ecuaţii. In scopul de a obţine maximum de utilitate dintr-o serie de date experimentale, este de dorit ca acestea să se exprime printr-o ecuaţie matematică. Avantajul acestei metode este că datele sunt reprezentate într-un mod corespunzător şi într-o formă convenabilă pentru diferenţiere, integrare sau interpretare. Frecvent forma relaţiei dintre variabila dependentă şi cea independentă este cunoscută şi este de dorit să se determine valorile coeficienţilor ecuaţiei, deoarece aceştea corespund cantităţilor fizice. Exemple de asemenea ecuaţii sunt:

Ecuaţia presiunii de vapori:

$$\log P = \frac{-\Delta H}{2{,}303R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}$$

Legea lui Lambert-Beer:

$$\log \frac{I}{I_0} = -\varepsilon Cl$$

Ecuaţia vitezei de reacţie de ordinul unu:

$$\log C = \frac{-kt}{2{,}303} + \log C_0$$

Ecuaţia de adsorbţie a lui Langmuir:

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{\alpha} + \frac{\beta}{\alpha} C$$

Legea dezintegrării radioactive:

$$\log \frac{N_t}{N_0} = -0{,}3010 \frac{t}{t_{1/2}}$$

In multe cazuri forma relației dintre cele două variabile nu este cunoscută și trebuie să fie determinată. Aceasta se poate face printr-o reprezentare grafică a datelor și compararea formei graficului obținut cu cea a unei funcții cunoscute. De exemplu, în cazul ecuației de adsorbție a lui Langmuir o reprezentare a cantității adsorbite x/m în funcție de concentrație dă o curbă, în timp ce dacă schițăm grafic $\frac{C}{x/m}$ în funcție de C obținem o dreaptă. Când datele experimentale sau ecuația care le reprezintă pot fi exprimate printr-o dreaptă, constantele pot fi determinate din pantă și intersecție la origine. In multe cazuri, când nu se obține o dreaptă, este cel mai indicat să se folosească o serie de puteri de tipul:

$$y = a + bx + cx^2 + dx^3 + ... + dx^n$$

cu atâtea constante empirice câte sunt necesare pentru a reprezenta datele în limita preciziei experimentale.

Vom prezenta trei metode pentru evaluarea constantelor dintr-o ecuație liniară. Acestea sunt: a) metoda grafică; b) metoda mediilor; c) metoda celor mai mici pătrate.

a) **Metoda grafică.** Această metodă este folositoare în special pentru determinarea constantelor dintr-o ecuație liniară. Dacă o ecuație dată nu este liniară față de variabilă, aceasta poate fi aranjată într-o formă liniară, făcând o simplă substituție. De exemplu, în cazul ecuației presiunii de vapori dată mai sus, se poate obține ecuația liniară

$$y = mx + b$$

înlocuind $\log P = y$; $1/T = x$; $m = -\frac{\Delta H}{2{,}303\, R}$ și $b = \text{const}$. Astfel, când se reprezintă grafic $\log P$ în funcție de $1/T$, se obține o dreaptă, dacă această ecuație este justă. Presiunea de vapori a acetonei, evaluată prin metoda Ramsay-Young este arătată în figura 5,*a*. Panta m a dreptei se calculează din coordonatele x_1y_1 și x_2y_2 ale celor două puncte de pe dreaptă:

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$$

Constanta b este egală cu interceptul pe axa y pentru $x = 0$. In acest caz, este mai convenabil să se calculeze b din panta m și coordonatele unui punct de pe dreaptă:

$$b = y_1 - mx_1$$

Valorile lui m și b calculate grafic din figura 5 sunt:

$$m = -1{,}662 \cdot 10^3$$
$$b = 6{,}929$$

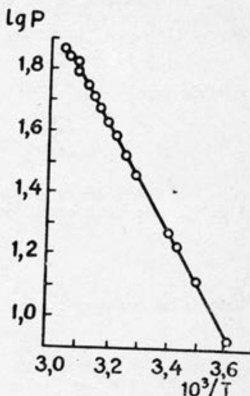


Fig. 5,a. O reprezentare a log P în funcție de $1/T$ pentru acetonă

b) **Metoda mediilor.** Constantele dintr-o ecuație liniară pot fi calculate din numai două perechi de valori pentru cele două variabile. In general, însă se pot obține mai mult decât două perechi de valori și deci mai multe valori

Tabelul 4,a. Presiunea de vapori a acetonei ca o funcţie de temperatură

$t°$, C	P, cm Hg	P, cm Hg	P, cm Hg $m=-1{,}662\cdot10^3$, grd $b=6{,}929$
5	8,91	9,02	8,98
10	11,39	11,6	11,47
15	14,50	14,1	14,49
20	18,17	18,2	18,16
25	22,53	22,8	22,67
30	28,00	28,0	27,98
35	34,57	34,3	34,28
40	42,09	42,0	41,82
45	50,76	50,9	50,64
50	61,07	61,5	61,09
55	72,30	73,8	73,40

pentru constante, dacă în calcul se folosesc diferite puncte experimentale. Utilizând toate datele experimentale, constantele se pot determina prin metoda valorilor medii. Această metodă se bazează pe presupunerea că valorile corecte ale constantelor m şi b sunt acelea care fac ca suma resturilor să fie egală cu zero. Resturile reprezintă diferenţele dintre valorile lui y calculate cu ecuaţia empirică şi valorile y_1 determinate experimental. In cazul pe care-l discutăm, resturile sunt:

$$v_i = mx_i + b - y_i \tag{2}$$

Insă dacă avem r constante, resturile pot fi împărţite în r grupe şi $\Sigma v_i = 0$ pentru fiecare grup. Grupele sunt alese astfel încât să conţină acelaşi număr de valori experimentale. E de remarcat că diferite metode de alegere a grupelor vor conduce la diverse valori pentru constante. Dacă numărul resturilor este dintr-o grupă k, însumarea ecuaţiei:

$$v_i = mx_i + b - y_i$$

conduce la:

$$\sum_1^k v_i = m \sum_1^k x_i + kb - \sum_1^k y_i = 0$$

Dacă datele din tabelul 5,a se impart în două grupe, de la 1 la 7 şi de la 8 la 15, cele două ecuaţii sunt:

$$23{,}715m + 7b - 9{,}089 = 0$$

$$24{,}886m + 8b - 14{,}061 = 0$$

Valorile lui m şi b calculate din aceste ecuaţii simultane sunt:

$$m = 1{,}6571 \cdot 10^3 \text{ grd}$$

$$b = 6{,}9125$$

Valorile resturilor calculate din ecuaţia (2) folosind aceste constante şi valorile obţinute experimental sunt date nî tabelul 5, *a* pentru a arăta precizia cu care sunt reprezentate datele.

Tabelul 5,a. Aplicarea unei ecuaţii liniare la datele experimentale.

Nr.	$\frac{1}{T}\cdot 10^3 = x\cdot 10^3$	$\log P = y$	$x^2\cdot 10^6$	$xy\cdot 10^3$	Resturile $(mx_i+b-y_i)\cdot 10^3$		
					metoda grafică	metoda mediilor	metoda celor mai mici pătrate
1	3,614	0,920	13,06100	3,324880	+5	+4	+2
2	3,493	1,121	12,20105	3,915653	+5	+3	+2
3	3,434	1,221	11,79236	4,192914	+3	+1	0
4	3,405	1,271	11,59402	4,327755	+1	—1	—2
5	3,288	1,463	10,80944	4,810344	+4	+1	0
6	3,255	1,522	10,59502	4,954110	—1	—3	—4
7	3,266	1,571	10,40708	5,068046	—1	—4	—4
8	3,194	1,623	10,20164	5,183862	0	—3	—3
9	3,160	1,679	9,98560	5,305640	0	—3	—3
10	3,140	1,711	9,85960	5,372540	+1	—2	—1
11	3,117	1,749	9,71569	5,451633	+2	—2	—1
12	3,095	1,783	9,56902	5,518385	+4	+1	+1
13	3,076	1,814	9,46178	5,579864	+5	+1	+2
14	3,060	1,838	9,36360	5,624280	+7	+4	+4
15	3,044	1,864	9,26594	5,674016	+8	+4	+4
În total	48,601	23,150	157,89433	74,3030922			

c. **Metoda celor mai mici pătrate.** Metodele descrise deja dau valori diferite pentru constante în funcţie de priceperea cercetătorului. Metoda celor mai mici pătrate are avantajul că dă un set unic de valori pentru constante, iar valorile lui v, calculate utilizând constantele determinate cu această metodă, reprezintă valorile cele mai probabile ale observaţiilor, deoarece se presupune că resturilor sau diferenţelor li se aplică legea lui Gauss a erorilor. Principiul celor mai mici pătrate constă în faptul că cea mai reprezentativă curbă este aceea pentru care suma pătratelor resturilor v_i este minimă. În cazul ecuaţiei pe care am discutat-o, această sumă este

$$S = \sum_{i=1}^{n} (x_i m + b - y_i)^2 =$$

$$= m^2 \sum_{1}^{n} x_i^2 + 2bm \sum_{1}^{n} x_i - 2m \sum_{1}^{n} x_i y_i - nb^2 -$$

$$-2b \sum_{1}^{n} y_i + \sum_{1}^{n} y_i^2$$

Condiţiile necesare pentru minim sunt:

$$\frac{\partial S}{\partial m} = 0 = 2m \sum_{1}^{n} x_i^2 + 2b \sum_{1}^{n} x_i - 2 \sum_{1}^{n} y_i x_i$$

$$\frac{\partial S}{db} = 0 = 2m \sum_{1}^{n} x_i + 2b(n) - 2 \sum_{1}^{n} y_i$$

Aceste două ecuaţii pot fi rezolvate simultan pentru m şi b şi se obţine:

$$m = \frac{(n)\cdot \Sigma y_i x_i - \Sigma x_i \cdot \Sigma y_i}{(n)\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2}$$

$$b=\frac{\Sigma x_i^2\Sigma y_i-\Sigma x_i\cdot\Sigma x_iy_i}{(n)\Sigma x_i^2-(\Sigma x_i)^2}$$

unde măsurătorile se fac de la 1 la n. Astfel, pentru a calcula constantele prin această metodă, este necesar să se calculeze Σx_i, Σy_i, Σx_i^2, *şi* Σx_iy_i, după cum se vede din tabelul 5,a.

Valorile lui m şi b obţinute sunt:

$$m=-1{,}6601\cdot10^3\text{grd}$$
$$b=6.9221$$

iar în ultima coloană a tabelului 5,a se dau valorile diferenţelor pentru comparaţie cu acelea obţinute prin alte metode.

Pentru aplicarea acestei metode la ecuaţii cu trei sau mai multe variabile, se pot consulta capitolele necesare din tratate de matematici.

Frecvent se practică evaluarea erorii relative. Vom obţine expresia de calcul al erorilor relative mai întâi în cazul general pentru o funcţie de tipul:

$$y=f(x_1,\ x_2,\ \dots\ ,\ x_n)$$

(mărimea y este funcţie de variabilele x_1, x_2, ... , x_n, care se măsoară direct).

La diferenţierea acestei expresii se obţine

$$\mathrm{d}y=\sum_{i=1}^{i=n}\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}x}\Delta x_i$$

unde $\mathrm{d}f/\mathrm{d}x_i$ reprezintă diferenţialul parţial al funcţiei în raport cu argumentul x_i.

Deci eroarea absolută se calculează utilizând expresia:

$$\Delta y=\sum_{i=1}^{i=n}\frac{\partial f}{\partial x_i}\Delta x_i$$

Expresia pentru eroarea relativă $\left(\frac{\Delta y}{y}\right)$ se obţine prin logaritmarea preventivă a funcţiei y. Ţinând cont de faptul că $\mathrm{d}\ln y=\frac{\mathrm{d}y}{y}\approx\frac{\Delta y}{y}$, rezultă:

$$\frac{\Delta y}{y}=\sum_{i=1}^{i=n}\frac{\partial\ln f}{\Delta x_i}\Delta x_i$$

Vom examina cum pot fi obţinute, în baza acestei expresii, ecuaţiile pentru determinarea valorii $\Delta y/y$ în diferite cazuri:

a) Când funcţia are forma unui produs de tipul:

$$y=x_1\,x_2\ \dots\ x_i$$

Eroarea absolută va fi:

$$\Delta y=|\Delta x_1\ x_2\ \dots\ x_i|+|x_1\ \Delta x_2\ \dots\ x_i|+\dots+|\dots x_1\ x_2\dots\Delta x_i$$

iar cea relativă se calculează prin expresia:

$$\frac{\Delta y}{y}=\frac{\Delta x_1}{x_1}+\frac{\Delta x_2}{x_2}+\dots+\frac{\Delta x_i}{x_i}$$

b) Când funcţia implică scăderi, pentru expresia:

$$\Delta y=x_1-x_2,$$

eroarea absolută va fi:

$$\Delta y=\Delta x_1+\Delta x_2,$$

iar cea relativă:

$$\frac{\Delta y}{y}=\frac{|\Delta x_1|+|\Delta x_2|}{x_1-x_2}$$

c) Când funcţia se reprezintă prin suma de tipul:

$$y=x_1+x_2$$

eroarea absolută va fi:

$$\Delta y=\Delta x_1+\Delta x_2,$$

iar cea relativă:

$$\frac{\Delta y}{y}=\frac{\Delta x_1+\Delta x_2}{x_1+x_2}$$

d) Ia cazul unei funcţii exponenţiale de tipul

$$y=x^n,$$

$$\frac{\Delta y}{y}=\ln x\,\Delta n+n\,\frac{\Delta x}{x}$$

e) Pentru o funcţie logaritmică de tipul:

$$y=\ln x$$

$$\frac{\Delta y}{y}=\frac{\Delta x}{x\ln x}$$

f) Când funcţia se reprezintă sub forma:

$$y=k\,\frac{x_1^{n_1}\,x_2^{n_2}}{x_3^{n_3}\,x_4^{n_4}}$$

unde k, n_1, n_2, n_3, şi n_4 sunt constante, la logaritmare se obţine:

$$\ln y=\ln k+n_1\ln x_1+n_2\ln x_2-n_3\ln x_3-n_4\ln x_4$$

Pentru determinarea erorii relative rezultă expresia

$$\frac{\Delta y}{y}=n_1\,\frac{\Delta x_1}{x_1}+n_2\,\frac{\Delta x_2}{x_2}+n_3\,\frac{\Delta x_3}{x_3}+n_4\,\frac{\Delta x_4}{x_4}$$

Vom exemplifica modul de determinare a erorii relative într-un şir de cazuri concrete:

a) Calculul erorii relative a masei molare, determinate prin metoda crioscopică. Întrucât

$$M=\frac{1000\cdot Kg}{G\Delta T}$$

unde: K — constanta crioscopică; g — masa substanţei dizolvate, g; G — masa dizolvantului (solventului), g; ΔT — diferenţa dintre temperaturile de solidificare a solventului pur şi a soluţiei.

Considerând mărimea K constantă, valoarea ΔM va fi funcţie de Δg, ΔG şi $\Delta(\Delta T)$. Pentru cazul examinat:

$$\frac{\Delta M}{M}=\frac{\Delta g}{g}+\frac{\Delta G}{G}+\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T}$$

(valoarea $\Delta M/M$ este egală cu suma erorilor relative ale tuturor mărimilor măsurate)

La calculul $\Delta M/M$ trebuie a se ține cont și de faptul că valoarea $\Delta T = T_1 - T_2$ și deci

$$\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} = \frac{2\Delta T}{T_1 - T_2}$$

Exemplu. Temperatura de îngheț al apei constituie 3,605, iar al soluției care conține 0,30 g de solvit în 20 g H_2O este de 3,24. Constanta crioscopică a apei constituie 1,86. Să admitem că masa 0,30 g a fost cântărită cu o precizie de 0,0001 g (balanța analitică), masa apei (solventului) cu o precizie de 0,005 g (balanța tehnică), iar eroarea determinării temperaturii de solidificare constituie 0,005° (termometrul Beckmann). Deci

$$\frac{2\Delta g}{g} = \frac{2\cdot 0{,}0001}{0{,}3} = 0{,}00067$$

$$\frac{2\Delta G}{G} = \frac{2\cdot 0{,}005}{20} = 0{,}0005$$

iar

$$\frac{\Delta(\Delta T)}{\Delta T} = \frac{2\cdot 0{,}005}{0{,}368} = 0{,}027$$

Pentru $\Delta M/M$ rezultă:

$$\frac{\Delta M}{M} = 0{,}67\cdot 10^{-3} + 0{,}5\cdot 10^{-3} + 2{,}7\cdot 10^{-2} = 2{,}82\cdot 10^{-2}$$

b) Determinarea erorii relative a vitezei de reacție, când se utilizează expresia:

$$V = \frac{\Delta A}{\Delta t \varepsilon l}$$

unde mărimile ε (coeficientul de extincție) și l (grosimea cuvei) sunt constante.

In acest caz

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta(\Delta A)}{\Delta A} + \frac{\Delta(\Delta t)}{\Delta T}$$

Intrucât

$$\frac{\Delta(\Delta A)}{\Delta A} = \frac{2\Delta A}{A_2 - A_1}$$

iar

$$\frac{\Delta(\Delta t)}{\Delta t} = \frac{2\Delta t}{t_2 - t_1}$$

rezultă

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{2\Delta t}{|A_2 - A_1|} + \frac{2\Delta t}{t_2 - t_1}$$

Exemplu. La studierea reacției de descompunere a ionilor complecși $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ valoarea densității optice A_1 către timpul 30 s (t_1) este 1,1, iar când $t_2 = 60$ s, $A_2 = 0{,}9$. Considerând că densitatea optică a fost citată cu o precizie de 0,025, iar timpul cu 0,5 s, rezultă:

$$\frac{\Delta V}{V}=\frac{2\cdot 0{,}025}{|0{,}9-1{,}1|}+\frac{2\cdot 0{,}5}{60-30}=0{,}25+0{,}033=0{,}283$$

c) Determinarea erorii relative a constantei de viteză exprimată prin expresia:

$$\text{a. } k=\frac{2{,}303}{t}\lg\frac{A_0}{A}\quad\left(K=\frac{1}{t}\ln\frac{A_0}{A}\right)$$

Pentru acest caz

$$\frac{\Delta k}{k}=\frac{\Delta t}{t}+\frac{\Delta A}{A_0\,2{,}303\,\lg(A_0/A)}+\frac{\Delta A}{A\,2{,}303\,\lg(A_0/A)}$$

Această expresie se obține în modul următor. Mai întâi se logaritmează expresia constantei de viteză:

$$\ln k=-\ln t+\ln[\ln(A_0/A)]$$

Expresia obținută se transformă rezultând:

$$d\ln k\approx\frac{\Delta k}{k}=\frac{\partial[-\ln t+\ln\ln(A_0/A)]}{\partial A_0}\Delta A_0+\frac{\partial[-\ln t+\ln\ln(A_0/A)]}{\partial A}\Delta A_0+$$

$$+\frac{\partial[-\ln t+\ln\ln(A_0/A)]}{\partial t}\Delta t$$

din care rezultă:

$$\frac{\Delta k}{k}=\frac{1}{\ln(A_0/A)}\frac{\partial(\ln A_0-\ln A)}{\partial A_0}\Delta A_0+\frac{1}{\ln(A_0/A)}\times$$

$$\times\frac{\partial(\ln A_0-\ln A)}{\partial A}\Delta A+\frac{\Delta t}{t}$$

Considerând $\Delta A_0=\Delta A$ și scriind toți termenii cu semnul plus, totodată trecând la logaritmii zecimali, în final se obține expresia prezentată mai sus pentru calculul valorii $\Delta k/k$.

Exemplu. La studierea reacției de descompunere a murexidului în mediu acid s-au obținut următoarele date experimentale: $A_0=1{,}05$ $A=0{,}9$ (către timpul $t=60$ s). Considerând că densitatea optică a fost citată cu o precizie de 0,025, iar timpul — cu 0,5 s, rezultă:

$$\frac{\Delta k}{k}=\frac{0{,}5}{60}+\frac{0{,}025}{1{,}05\cdot 2{,}303\lg 1{,}167}+\frac{0{,}025}{0{,}9\cdot 2{,}303\lg 1{,}167}=$$
$$=0{,}0083+0{,}16+0{,}14=0{,}307$$

$$\text{b. } k=\frac{1}{t}\ln\frac{\alpha_0-\alpha_\infty}{\alpha_t-\alpha_\infty}\left(k=\frac{2{,}303}{t}\lg\frac{\alpha_0-\alpha_\infty}{\alpha_t-\alpha_\infty}\right)$$

La logaritmarea acestei expresii se obține:

$$\ln k=-\ln t+\ln\left[\ln\left(\frac{\alpha_0-\alpha_\infty}{\alpha_t-\alpha_\infty}\right)\right]$$

Deci:

$$\frac{\Delta k}{k}=\frac{\partial\left[-\ln t+\ln\ln\left(\frac{\alpha_0-\alpha_\infty}{\alpha_t-\alpha_\infty}\right)\right]}{\partial(\alpha_0-\alpha_\infty)}\Delta(\alpha_0-\alpha_\infty)+$$

$$+\frac{\partial\left[-\ln t+\ln\ln\left(\frac{\alpha_0-\alpha_\infty}{\alpha_t-\alpha_\infty}\right)\right]}{\partial(\alpha_t-\alpha_\infty)}\Delta(\alpha_t-\alpha_\infty)+$$

$$+\frac{\partial\left[-\ln t+\ln\ln\left(\frac{\alpha_0-\alpha_\infty}{\alpha_t-\alpha_\infty}\right)\right]}{\partial t}\Delta t$$

In final rezultă:

$$\frac{\Delta k}{k}=\frac{\Delta t}{t}+\frac{2\Delta\alpha}{(\alpha_0-\alpha_\infty)\,2{,}303\lg\left(\frac{\alpha_0-\alpha_\infty}{\alpha_t-\alpha_\infty}\right)}+$$

$$+\frac{2\Delta\alpha}{(\alpha_t-\alpha_\infty)\,2{,}303\lg\left(\frac{\alpha_0-\alpha_\infty}{\alpha_t-\alpha_\infty}\right)}$$

Exemplu. La studierea reacției de inversie a zaharozei s-a determinat experimental $\alpha_0=14{,}77°$, $\alpha_\infty=-4°$ și $\alpha_t=13{,}61°$ (la $t=660$ s). Considerând precizia determinării unghiului de rotație cu ajutorul polarimetrului egală cu 0,01°, iar timpul — cu 0,5 s, rezultă

$$\frac{\Delta k}{k}=\frac{0{,}5}{660}+\frac{2\cdot 0{,}01}{(14{,}77+4)\,2{,}303\lg\left(\frac{14{,}77+4}{13{,}61+4}\right)}+$$

$$+\frac{2\cdot 0{,}01}{(13{,}61+4)\,2{,}303\lg\frac{14{,}77+4}{13{,}61+4}}=0{,}00076+0{,}01664+0{,}0177=0{,}035$$

d) Determinarea erorii relative a energiei de activare. Intrucât:

$$E=\frac{R\ln(k_2/k_1)T_1T_2}{T_2-T_1}$$

după logaritmare se obține:

$$\ln E=\lg R+\ln[\ln(k_2/k_1)]-\ln(T_2-T_1)+\ln T_2T_1$$

Ținând cont că R este o mărime constantă, această ecuație poate fi prezentată sub forma:

$$\frac{\Delta E}{E}=\frac{1}{\ln(k_2/k_1)}\frac{\Delta k_2}{k_2}+\frac{1}{\ln(k_2/k_1)}\frac{\Delta k_1}{k_1}+$$

$$+\frac{1}{T_2-T_1}\Delta T_1+\frac{1}{T_1}\Delta T_1+\frac{1}{T_2-T_1}\Delta T_2+\frac{1}{T_2}\Delta T_1$$

sau

$$\frac{\Delta E}{E}=\pm\left[\frac{1}{\ln k_2/k_1}\left(\frac{\Delta k_1}{k_1}+\frac{\Delta k_2}{k_2}\right)+\frac{\left(T_1^2+T_2^2\right)\Delta T}{(T_2-T_1)T_1T_2}\right]$$

Deci pentru determinarea valorii $\frac{\Delta E}{E}$ este necesar în prealabil a calcula erorile relative de determinare a constantelor k_1 $\left(\frac{\Delta k_1}{k_1}\right)$ și k_2 $\left(\frac{\Delta k_2}{k_2}\right)$ prin modul descris mai sus.

Exemplu. La studiul cineticii reacției de hidratare a anhidridei acetice prin metoda de conductibilitate electrică s-au obținut următoarele date experimentale:

$R_x^0 = 83{,}4\Omega$, $R_x^\infty = 19{,}3\Omega$, $R_x^t = 40{,}2\Omega$ (către timpul $t = 90$ s), când $T_1 = 295{,}2$ K și $R_x^0 = 26{,}8\Omega$, $R_x^\infty = 18{,}8\Omega$, $R_x^t = 23{,}5\Omega$ (către $t = 90$ s), când $T_2 = 304$ K. Considerând că rezistența se determină cu o precizie de $0{,}25\Omega$, iar temperatura cu $0{,}1°$ calculăm mai întâi valorile k_1 și $\frac{\Delta k_1}{k_1}$ (la T_1) și k_2 și $\frac{\Delta k_2}{k_2}$ (la T_2) utilizând expresiile:

$$k = \frac{2{,}303}{t} \lg \left[\left(\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0} \right) / \left(\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t} \right) \right]$$

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta R \left(\frac{1}{R_x^t} - \frac{1}{R_x^0} \right)}{\left(\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0} \right)\left(\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t} \right) 2{,}303 \lg \left\{ \frac{\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0}}{\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t}} \right\}} \times$$

$$\times \frac{1}{(R_x^\infty)^2} + \frac{\Delta R}{\left(\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0} \right) (R_x^0)^2\, 2{,}303 \lg \left\{ \frac{\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0}}{\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t}} \right\}} +$$

$$+ \frac{\Delta R}{\left(\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t} \right) (R_x^t)^2\, 2{,}303 \lg \left\{ \frac{\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0}}{\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t}} \right\}}$$

În baza datelor de mai sus obținem:
La T_1, $k_1 = 0{,}00435$ s^{-1}:

$$\frac{1}{R_x^0} = 0{,}01199; \qquad \frac{1}{(R_x^0)^2} = 0{,}0001437$$

$$\frac{1}{R_x^\infty} = 0{,}0518; \qquad \frac{1}{(R_x^\infty)^2} = 0{,}00268$$

$$\frac{1}{R_x^t} = 0{,}0249; \qquad \frac{1}{(R_x^t)^2} = 0{,}00062$$

$$\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0} = 0{,}0398$$

$$\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t} = 0{,}0261$$

$$\frac{1}{R_x^t} - \frac{1}{R_x^0} = 0{,}0249$$

La T_2, $k_2 = 0{,}00447$ s^{-1}:

$$\frac{1}{R_x^0} = 0{,}0373; \qquad \frac{1}{(R_x^0)^2} = 0{,}001390$$

$$\frac{1}{R_x^\infty} = 0{,}0532; \qquad \frac{1}{(R_x^\infty)^2} = 0{,}00283$$

$$\frac{1}{R_x^t} = 0{,}0425; \qquad \frac{1}{(R_x^t)^2} = 0{,}0018$$

$$\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^0} = 0{,}01589$$

$$\frac{1}{R_x^\infty} - \frac{1}{R_x^t} = 0{,}0108$$

$$\frac{1}{R_x^t} - \frac{1}{R_x^0} = 0{,}00525$$

$$\frac{\Delta k_1}{k_1} = \frac{0{,}1}{90} + \frac{0{,}25 \cdot 0{,}0249}{0{,}0398 \cdot 0{,}0261 \cdot 2{,}303 \lg \frac{0{,}0398}{0{,}0261}} 0{,}00268 + \frac{0{,}25}{0{,}0398 (83{,}4)^2 2{,}303 \lg \frac{0{,}0398}{0{,}0261}} + \frac{0{,}25}{0{,}0261 (40{,}2)^2 2{,}303 \lg \frac{0{,}0398}{0{,}0261}} = 0{,}0124$$

$$\frac{\Delta k_2}{k_2} = \frac{0{,}1}{90} + \frac{0{,}25 \cdot 0{,}00525}{0{,}01589 \cdot 0{,}0108 \cdot 2{,}303 \lg \frac{0{,}01589}{0{,}0108}} 0{,}00283 + \frac{0{,}25}{0{,}01589 (26{,}8)^2 2{,}303 \lg \frac{0{,}01589}{0{,}0108}} + \frac{0{,}25}{0{,}0108 (23{,}5)^2 2{,}303 \lg \frac{0{,}01589}{0{,}0108}} = 0{,}1605$$

$$\frac{\Delta E}{E} = \pm \left[\frac{1}{2{,}303 \lg \frac{0{,}00447}{0{,}00435}} (0{,}0124 + 0{,}1605) + \frac{(295{,}2^2 + 304^2) 0{,}5}{(304 - 295{,}2) 304 \cdot 295{,}2} \right. = 6{,}58$$

UNITĂŢI DE MĂSURĂ

Cea de a 11-a Conferinţă Generală de Măsuri şi Greutăţi (CGPM), care a avut loc la Paris în anul 1960, a adoptat denumirea de Sistem Internaţional de Unităţi (cu prescurtarea internaţională SI) pentru «sistemul practic de unităţi de măsură» propus de cea de a 10-a CGPM (1954). Sistemul Internaţional de Unităţi reprezintă o formă modernă a Sistemului Metric şi este un sistem practic, coerent, simplu şi raţional structurat, cu aplicabilitate în toate domeniile ştiinţei şi tehnicii. Acesta se foloseşte, în prezent, în mod legal, în peste 125 de ţări. La momentul actual, sunt încă legale şi unele unităţi de măsură din afara SI, care nu au fost scoase din uz la adoptarea SI, deoarece sunt larg răspândite şi utilizate în anumite domenii. Până în prezent nu sunt, încă, adoptate integral toate prevederile referitoare la unităţile de măsură care nu fac parte din SI şi sunt recomandate a fi folosite, temporar, în paralel cu unităţile SI.

1. **Unităţi SI fundamentale şi mărimi fizice.** Sistemul Internaţional de Unităţi (SI) se bazează pe şapte unităţi fundamentale, având aceleaşi dimensiuni ca şi mărimile fizice asociate. Denumirea şi simbolurile acestora sunt următoarele:

Mărimea fizica fundamentală	Simbolul mărimii	Denumirea unităţii SI	Simbolul unităţii SI
Lungime	l	metru	m
Masă	m	kilogram	kg
Timp	t	secundă	s
Temperatură termodinamică	T	kelvin	K
Cantitate de substanţă	n	mol	mol
Intensitate luminoasă	I_v	candelă	cd

Simbolul unităţilor se tipăresc cu litere drepte, rămân neschimbate la plural şi nu sunt urmate de punct. In ceea ce priveşte definiţia molului, adoptată la cea de a 4-a CGPM (1971) se precizează că: 1) Molul este cantitatea de substanţă a unui sistem care conţine atâtea entităţi elementare câţi atomi există în 0,012 kilograme de carbon 12; 2) De câte ori se întrebuinţează molul, entităţile elementare trebuie specificate, ele putând fi atomi, molecule, ioni, electroni, alte particule sau grupuri specificate de asemenea particule. In materialul, publicat de «Blackwell Scientific Publications» Oxford (© IUPAC, 1988), tradus şi adaptat în limba română de D. I. Marchidan şi publicat în «Revista de Chimie», vol. 40, nr. 7, pag. 661, 1989, se precizează că mărimea fizică «cantitate de substanţă» este proporţională cu numărul de entităţi elementare — specificate printr-o formulă chimică — din care este compusă o substanţă. Factorul de proporţionalitate este inversul constantei Avogadro $N_A (6,022 \times \times 10^{23}\ mol^{-1})$. Intre «cantitatea de substanţă» şi alte mărimi fizice există relaţii ce se exprimă astfel:

— 2 moli de N_2 conţin $12,044 \cdot 10^{23}$ molecule N_2, iar cantitatea de $N_2 = $ = numărul de molecule de N_2/N_A;

— 1,5 moli de Hg_2Cl_2 au o masă de 708,13 g;

— 1 mol de electroni e^- conţine $6,022 \cdot 10^{23}$ electroni şi are o masă de $5,468 \times \times 10^{-7}$ kg şi o sarcină de —96,49 kC.

2. **Prefixe SI.** Prefixele SI şi simbolurile lor, destinate formării multiplilor şi submultiplilor zecimali şi unităţilor SI sunt cele din tabelul următor.

multiplu	prefix	simbol	multiplu	prefix	simbol
10	deca	da	10^{-1}	deci	d
10^2	hecto	h	10^{-2}	centi	c
10^3	kilo	k	10^{-3}	mili	m
10^6	mega	M	10^{-6}	micro	µ
10^9	giga	G	10^{-9}	nano	n

N o t ă. Multiplii şi submultiplii zecimali ai unităţii de masă se formează adăugând prefixe SI la cuvântul gram; de exemplu mg şi nu μkg, Mg şi nu kkg.

3. Unităţi SI derivate având denumiri şi simboluri speciale.

Mărimea fizică	Denumirea unităţii SI	Simbolul unităţii SI	Expresia în unităţi SI fundamentale	Expresia în alte unităţi SI
Frecvenţă	hertz	Hz	s^{-1}	
Forţă	newton	N	$m \cdot kg \cdot s^{-2}$	
Presiune, tensiune mecanică	pascal	Pa	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$	N/m^2
Energie, lucru mecanic, căldură	joule	J	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$	$N \cdot m$ sau $Pa \cdot m^3$
Putere, flux energetic	watt	W	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$	J/s
Sarcină electrică	coulomb	C	sA	
Potenţial electric, tensiune electrică, tensiune electromotoare	volt	V	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$	I/C
Capacitate electrică	farad	F	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$	C/V
Rezistenţă electrică	ohm	Ω	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-2}$	V/A
Conductanţă electrică	siemens	S	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^2 \cdot A^2$	1/Ω
Temperatură Celsius	grad Celcius	°C	K	

N o t ă. Temperatura Celsius (simbol t) este definită prin ecuaţia:
$t(°C) = T(K) - 273{,}15$

4. **Simboluri şi unităţi recomandate pentru mărimile fizice utilizate în mod obişnuit în chimia fizică.** Multe mărimi fizice sunt desemnate prin două sau mai multe simboluri şi anume: a) ambele simboluri se folosesc în mod obişnuit (de exemplu p, P pentru presiune şi q, Q pentru căldură); b) se recomandă utilizarea unor simboluri diferite, pentru a evita contradicţia care ar apare prin desemnarea unor mărimi având, în mod normal, acelaşi simbol (de exemplu E_a, pentru a distinge energia de activare de o altă formă de energie E în acelaşi context). Prezentăm mai jos câteva exemple de simboluri şi unităţi recomandate.

Mărimea fizică	Simbolul	Unitatea SI
Arie	A, S	m^2
Volum	V	m^3
Timp	t	s
Frecvenţă	ν, f	Hz
Masă redusă	μ	kg
Densitate (masă volumică)	ρ	$kg \cdot m^{-3}$
Volum masic (specific)	v	$m^3 \cdot kg^{-1}$
Tensiune superficială	γ, σ	$N \cdot m^{-1}$, $J \cdot m^{-2}$
Energie	E	J
Masă molară	M	$kg \cdot mol^{-1}$
Volum molar	V_m	$m^3 \cdot mol^{-1}$
Fracţiune molară	x, y	1
Coeficient stoechiometric	ν	1
Grad de avansare al reacţiei	ξ	mol
Viteză de conversie	$\dot{\xi}$	$mol \cdot s^{-1}$
Viteză de variaţie a concentraţiei substanţei B (în timpul reacţiei)	v_B, r_B	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
Viteză de reacţie	v	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$
Ordin global de reacţie	n	1

Constantă de viteză, coeficient de viteză	k	$(m^3 \cdot mol^{-1})^{n-1} \cdot s^{-1}$
Energie de activare	E, E_a	$J \cdot mol^{-1}$
Sarcină electrică	Q	C
Intensitatea curentului electric	I	A
Căldură (cantitate de)	q, Q	J
Lucru (mecanic)	w, W	J
Entalpie	H	J
Energie Gibbs	G	J
Potențial chimic	μ	$J \cdot mol^{-1}$
Capacitate calorică	C	$J \cdot K^{-1}$
Coeficient osmotic	$\varnothing$	1
Presiune osmotică	π	Pa
Constantă de echilibru	K^0, K	—
— bazată pe concentrație	K_c	$(mol \cdot m^{-3})^{\Sigma\nu}$
— bazată pe presiune	K_p	$(Pa)^{\Sigma\nu}$
Forță electromotoare	E	V
pH	pH	1
Conductivitate ionică	λ	$S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$
Viscozitate (dinamică)	η	$Pa \cdot s$

5. Unități care nu fac parte din SI. 5.1. Unități folosite, temporar, împreună cu SI.

Mărimea fizică	Unitatea	Simbolul	Valoarea în unități SI
Timp	minut	min	60 s
Timp	oră	h	3600 s
Timp	zi	d	86400 s
Volum	litru	L	$10^{-3}m^3$
Masă	tonă	t	10^3kg
Lungime	angström	A°	$10^{-10}m$
Presiune	bar	bar	10^5Pa
Energie	electronvolt	eV	$1,60218 \cdot 10^{-19}J$

5.2. Alte unități (în general nerecomandate). Aceste unități au fost folosite în literatură înaintea SI și pot fi transformate în unități SI, așa cum se observă din tabelul de mai jos.

Forță	dynă	dyn	$10^{-5}N$
Presiune	atmosferă normală	atm	101 325 Pa
	torr(mm Hg)	torr	(101 325/760) Pa = 133,322 Pa
Energie	erg	erg	$10^{-7}J$
	calorie termochimică	cal_{th}	4,184 J
Viscozitate	poise	P	$10^{-1}N \cdot s \cdot m^{-2}$

6. Valorile unor constante fundamentale:

Sarcina elementară	$e = 1,602177 \cdot 10^{-19}C$
Constanta Planck	$h = 6,6260755 \cdot 10^{-34}J \cdot s$
Constanta Avogadro	$N_A = 6,022136 \cdot 10^{23}mol^{-1}$
Constanta Faraday	$F = 96\,485,309\ C \cdot mol^{-1}$
Constanta gazelor	$R = 8,314510\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
Constanta Boltzmann	$k = 1,380658 \cdot 10^{-23}\ J \cdot K^{-1}$
Zero pe scara Celsius	$T(0°C) = 273,15\ K$

MODUL DE LUCRU LA CATETOMETRU

Catetometrul este compus din stativul vertical, aranjat pe un triped, căruciorul de măsurat, lunetă şi microscopul cu citirea indicaţiei (figura 6, a).

Căruciorul de măsurat *1*, care poartă luneta *3* şi microscopul *2* se deplasează pe coloană cu ajutorul unor role. Schimbarea bruscă a poziţiei căruciorului pe verticală se efectuează manual, când este slăbit şurubul *6*. Luneta este întărită pe cărucior.

Focalizarea lunetei se realizează prin rotirea roţii de mână *4*. Înainte de a începe lucrul, catetometrul se aranjează în felul următor: se slăbeşte şurubul *6*, se ridică sau se coboară căruciorul de măsurat până la nivelul obiectului cercetat, ocularul lunetei se aranjează în aşa mod, încât imaginea reţelei proporţionale să fie clară, iar prin lentila focalizată să se vadă clar obiectul cercetat. Şurubul *6* se întăreşte. După aceasta, are loc elevaţia precisă a lunetei spre obiectul cercetat, în planul vertical cu ajutorul şurubului *5*. Reţeaua lunetei e dotată cu reticul, reperul orizontal din dreapta al căruia este prezentat sub formă de bisectoare unghiulară. La elevaţia lunetei punctul ales al obiectului cercetat trebuie să se afle în partea dreaptă a reţelei, exact la mijlocul bisectoarei unghiulare (figura 7, a). Se ia prima măsurare după reţeaua proporţională. Deplasând căruciorul de măsurare pe coloana verticală, elevăm luneta spre punctul doi al obiectului cercetat, se ia a doua măsurare ş. a. m. d. În câmpul vizual al microscopului (figura 6, a) se văd concomitent imaginile a două repere ale

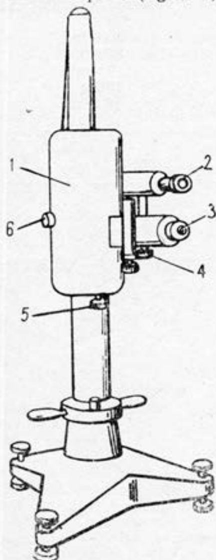


Fig. 6,a. Schema catetometrului



Fig. 7,a. Bisectoare unghiulară

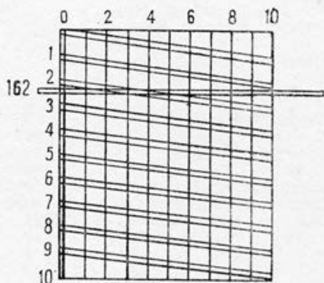


Fig. 8,a. Reţeaua de scară a ocularului

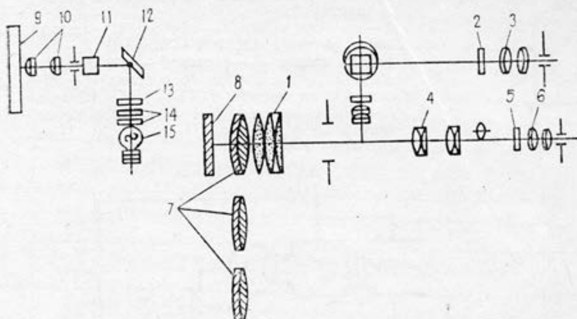


Fig. 9,a. Schema optică a catetometrului *1* — obiectivul lunetei; *2* — rețeaua de scară *3, 6* — oculare; *4* — lentilă de focalizare; *5* — rețeaua; *7* — lentile adiționale de schimb; *8, 14* — filtre de lumină; *9* — condensor; *10* — microobiectivul microscopului cu citirea indicației; *11* — prismă; *12* — oglindă; *15* — sursă de lumină.

scării milimetrice, marcate prin două cifre mari, și rețeaua proporțională. Drept indice la măsurarea milimetrilor întregi servește bisectoarea nulă. In figura 8, a reperul «162» a trecut bisectoarea nulă, iar reperul următor încă n-a ajuns la ea. In cazul examinat vom avea 162 mm plus segmentul de la reperul «162» până la bisectoarea nulă. Pe acest segment numărul zecimilor de mm este notat prin cifra ultimei bisectoare, adică cifra 2 pentru cazul examinat. Numărul sutimilor de mm se iau din partea orizontală a rețelei, unde reperul milimetric se află exact la mijlocul bisectoarei. In figura 8, a reperul milimetric se află pe sectorul 4 al rețelei. Rezultatul final va fi de 162,24 mm.

Schema optică a catetometrului constă din lunetă și microscopul cu citirea indicației cu sistemul lui de iluminare (figura 9. a). Imaginile reperelor de pe scara milimetrică se proiectează pe planul rețelei proporționale, care se află în planul focal al ocularului microscopului. Rețeaua proporțională este divizată pe verticală și orizontală în 10 părți. Microscopul este aranjat astfel, încât 10 bisectoare orizontale ale rețelei sunt cuprinse între două repere ale scării milimetrice, deci fiecărei bisectoare din poziția verticală îi corespunde 0,1 mm. In direcția orizontală a zecea parte din bisectoare este egală cu 0,01 mm. Mărimea segmentelor (a distanței dintre două puncte) se apreciază cu ajutorul lunetei și a microscopului cu citirea indicației, prin compararea mărimii măsurate cu scara milimetrică.

Luneta și microscopul cu citirea indicației sunt montate în interiorul căruciorului: deplasând căruciorul pe coloana verticală față de scara milimetrică și rotind coloana în jurul axei verticale, se efectuează vizarea unui obiect.

Măsurările se fac prin ocularul microscopului după scara milimetrică și rețeaua proporțională.

ANEXA 4

CONSTRUCȚIA TERMOSTATULUI

Multe lucrări practice din chimia fizică sunt efectuate la temperaturi constante. Termostatarea e necesară în procesul tuturor lucrărilor practice din cinetică, electrochimie ș. a. Termostatele au structuri diferite, în dependență de intervalul de temperatură, durata termostatării și de limitele admise ale oscilațiilor de temperatură.

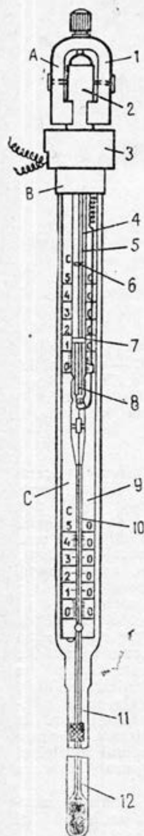


Fig. 10,a. Termometrul de contact cu reglare magnetică:
A — cap magnetic; *B* — căpăcel; *C* — termometru cu scară dublă; *1* — magnet; *2* — capul cu cleme; *3* — capac; *4* — învelişul de sticlă al dispozitivului de contact; *5* — microşurub cu ancoră; *6* — siguranţă inelară; *7* — piuliţe cu contactor; *8* — crapodină cu spirală de contactare; *9* — scară; *10, 11* — capilare; *12* — mercur

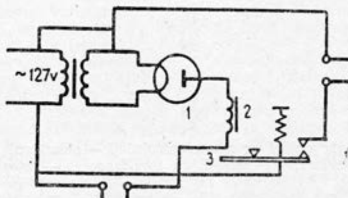


Fig. 11,a. Schema releului

Termostatul cel mai simplu şi mai răspândit este cel cu apă, cu mecanismul automat de stabilire a temperaturii. El este compus dintr-un rezervor pentru apă, încălzitor electric, motor cu agitator, termometru de control, termometru de contact cu releu (vezi figura II.49).

Schema termometrului de contact cu reglarea magnetică a contactului este prezentată în fig. 10, a. Acest termometru se conectează în schema releului cu ajutorul a două cleme discoidale, care se găsesc pe căpăcelul B. Reglarea termometrului la temperatura dată se execută prin rotirea capului magnetic *A*. La rotirea şurubului contra acelor de ceasornic contactorul 7 coboară capilara *11*. Contactul acestuia cu mercurul provoacă scurtcircuitarea releului şi deconectarea încălzitorului. Temperatura, la care se reglează termometrul se determină după poziţia tăieturii de jos a piuliţei ovale de pe scara de sus. Contactorul stabilit se fixează cu şuruburile de stopare de pe capul magnetic.

La ridicarea temperaturii, mercurul din rezervorul de jos al termometrului de contact se atinge de acul de contact şi reţeaua electromagnetului din releu scurtcircuitează (figura 11,a). In acest caz capacul *3* este atras de magnetul *2*, deconectând reţeaua de încălzire prin intermediul lămpii *1*.

La răcirea lichidului termostatat nivelul mercurului din termometrul de contact coboară şi încălzitorul se conectează.

Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043									4	9	13	17	22	26	30	35	39
			0086	0128	0170						4	9	13	17	21	25	30	34	38
						0212	0253				4	8	12	16	21	25	29	33	37
								0294	0334	0374	4	8	12	16	20	24	28	32	36
11	0414	0453	0492								4	8	12	16	20	24	27	31	35
				0531	0569	0607					4	8	11	15	19	23	27	30	34
							0645	0682	0719	0755	4	7	11	15	18	22	26	29	33
12	0792	0828	0864	0899	0934						3	7	11	14	18	21	25	28	32
						0969					4	7	11	14	17	21	24	28	31
							1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	20	24	27	30
13	1139	1173									3	7	10	13	17	20	23	27	30
			1206	1239	1271	1303	1335				3	6	10	13	16	19	23	26	29
								1367	1399	1430	3	6	.9	13	16	19	22	25	28
14	1461	1492									3	6	9	13	16	19	22	25	28
			1523	1553	1584	1614	1644	1673			3	6	9	12	15	18	21	24	27
									1703	1732	3	6	9	11	14	17	20	23	26
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931				3	6	9	11	14	17	20	23	26
								1959	1987	2014	3	5	8	11	14	16	19	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227			3	5	8	11	13	16	19	21	24
									2253	2279	3	5	8	10	13	15	18	20	23
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430					3	5	8	10	13	15	18	20	23
							2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	19	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718			2	5	7	9	12	14	16	19	21
									2742	2765	2	5	7	9	11	13	16	18	20
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900					2	4	7	9	11	14	16	18	20
							2923	2945	2967	2989	2	4	6	8	11	13	15	17	19
20	3010	3032	3054	3075	3096						2	4	6	8	11	13	15	17	19
						3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	10	12	14	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3485	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3602	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	12	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15

Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4754	1	3	4	6	7	9	10	12	14
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	5	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	11	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	10	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	8	9	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	6	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6895	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	6	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	6	5	7	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	6	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7

Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	3	4	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	6
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	[illegible]	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9143	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9860	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	2	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	2	3	4	4

Nr.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9918	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	4	4

Anexa 6

ANTILOGARITMII

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2
,01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2	2	2
,02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2	2	2
,03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	1	2	2	2
,04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2	2	2
,05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2	2	2
,06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2	2	2
,07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2	2	2
,08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2	2	3
,11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	2	2	2	2	3
,12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	2	2	2	2	3
,13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	2	2	2	3	3

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	2	2	2	3	3
,15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	2	2	2	3	3
,16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	2	2	2	3	3
,17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	2	2	2	3	3
,18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	2	2	2	3	3
,19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	2	2	3	3	3
,20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	2	2	3	3	3
,21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	2	2	2	3	3	3
,22	1600	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	2	2	2	3	3	3
,23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	2	2	2	3	3	4
,24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	2	2	2	3	3	4
,25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	2	2	2	3	3	4
,26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	2	2	3	3	3	4
,27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	2	2	3	3	3	4
,28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	2	2	3	3	4	4
,29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	2	2	3	3	4	4
,30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	2	2	3	3	4	4
,31	2042	2046	2051	2056	2061·	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	2	2	3	3	4	4
,32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	2	2	3	3	4	4
,33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	2	2	3	3	4	4
,34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	2	2	3	3	4	4	5
,35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	2	2	3	3	4	4	5
,36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	2	2	3	3	4	4	5
,37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	2	2	3	3	4	4	5
,38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	2	2	3	3	4	4	5
,39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	2	2	3	3	4	5	5
,40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	2	2	3	4	4	5	5
,41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	3	4	4	5	5
,42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	2	2	3	4	4	5	5
,43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	2	3	3	4	4	5	6
,44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	2	3	3	4	4	5	6
,45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	2	3	3	4	5	5	6
,46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	2	3	3	4	5	5	6

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,47	2951	2958	2865	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	2	3	3	4	5	5	6
,48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3096	3076	3083	1	1	2	3	4	4	5	6	6
,49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	2	3	4	4	5	6	6
,50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7
,51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
,52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	5	6	7
,53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7
,54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	6	7
,55	3548	3556	3565	3673	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	7	7
,56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8
,57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8
,58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8
,59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8
,60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	8
,61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4456	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10
,67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	7	8	9	10
,68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10
,69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10
,70	5012	5023	6035	5047	5058	5070	6082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11
,71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11
,72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	3	4	5	6	7	9	10	11
,73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	8	9	10	11
,74	5495	5508	5521	5534	5546	6559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	11
,75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12
,76	5754	5768	5781	5794	6808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12
,77	5888	5902	6916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	5	7	8	10	11	12
,78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13
,79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	11	13

m	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
,80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13
,81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14
,82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14
,83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14
,84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15
,85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15
,86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15
,87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16
,88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16
,89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16
,90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17
,91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17
,92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17
,93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18
,94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18
,95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19
,96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19
,97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20
,98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20
,99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20

Introduction

Part I. CHEMICAL THERMODYNAMICS

PAPT II. CHEMICAL KINETICS AND CATALYSIS

PART III. ELECTROCHEMISTRY

PART IV Colloid chemistry

Physical chemistry. Practical works
Authors: V. Isac, A. Onu, C. Tudoreanu, Gh. Nemtsoi

This textbook consists of 129 practical laboratory works on physical chemistry, and namely on thermodynamics — 53, electrechemistry — 21, chemical kinetics and catalysis — 28, physical chemistry of dispersed systems — 27. There is a short theoretical introduction before each work (or block of works). Part of these practical works was composed by the authors, while other works were collected from different sources and are used with different more or less important modifications.

The textbook is intended for students of Higher Educational Establishments which are studying «Colloid chemistry (physical chemistry of dispersed systems)», «Electrohemistry», «Chemical kinetics and catalysis», «Chemical thermodynamics».

Victor Isac, Ana Onu
Cornelia Tuderanu, Gheorghe Nemţoi

CHIMIE FIZICA

Lucrări practice

Coli de tipar 47,5. Coli editoriale 42,5.
Tirajul 1 535 Comanda 749.

I.E.P. «Ştiinţa»
277028 Chişinău, str. Academiei, 3.
Departamentul Edituri, Poligrafie şi Comerţul cu Cărţi.